Constantes

CONSTANTE UNIVERSAL DE LOS GASES

$$\bar{R} = \begin{cases} 8{,}314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K} \\ 1545 \text{ ft} \cdot \text{lbf/lbmol} \cdot {}^\circ\text{R} \\ 1{,}986 \text{ Btu/lbmol} \cdot {}^\circ\text{R} \end{cases}$$

ACELERACIÓN ESTÁNDAR DE LA GRAVEDAD

$$g = \begin{cases} 9{,}80665 \text{ m/s}^2 \\ 32{,}174 \text{ ft/s}^2 \end{cases}$$

PRESIÓN ATMOSFERICA ESTÁNDAR

$$1 \text{ atm} = \begin{cases} 1{,}01325 \text{ bar} \\ 14{,}696 \text{ lbf/in.}^2 \end{cases}$$

RELACIONES ENTRE ESCALAS DE TEMPERATURAS

$T(^\circ\text{R}) = 1{,}8\ T(\text{K})$
$T(^\circ\text{C}) = T(\text{K}) - 273{,}15$
$T(^\circ\text{F}) = T(^\circ\text{R}) - 459{,}67$

FUNDAMENTOS DE TERMODINÁMICA TÉCNICA

FUNDAMENTOS DE TERMODINÁMICA TÉCNICA

621.402)
M829fu
ej 4

2 EDICIÓN

MICHAEL J. MORAN
The Ohio State University

HOWARD N. SHAPIRO
Iowa State University of Science and Technology

EDITORIAL REVERTÉ, S.A.
Barcelona - Bogotá - Buenos Aires - Caracas - México

Título de la obra original:
Fundamentals of Engineering Thermodynamics, Fourth Edition

Edición original en lengua inglesa publicada por:
John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (NJ), USA

Copyright © John Wiley & Sons, Inc.
All Rights Reserved. Authorized translation from the English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

Versión española por:
José A. Turégano
y
Carmen Velasco

Grupo de Didáctica en Ingeniería Térmica
Departamento de Ingeniería Mecánica
Universidad de Zaragoza

Propiedad de:
EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Loreto, 13-15, Local B
08029 Barcelona
Tel: (34) 93 419 33 36
Fax: (34) 93 419 51 89
e-mail: reverte@reverte.com
http://www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, queda rigurosamente prohibida, salvo excepción prevista en la ley. Asimismo queda prohibida la distribución de ejemplares mediante alquiler o préstamo públicos, la comunicación pública y la transformación de cualquier parte de esta publicación (incluido el diseño de la cubierta) sin la previa autorización de los titulares de la propiedad intelectual y de la Editorial. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y siguientes del Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos (CEDRO) vela por el respeto a los citados derechos.

Edición en español

© EDITORIAL REVERTÉ, S. A., 2004

Impreso en España - Printed in Spain

ISBN: 84-291-4313-0

Depósito Legal: B-27202-2004

Impresión: Alvagraf, S. L.
Girona, 6-8
08120 La Llagosta
BARCELONA – ESPAÑA

Prólogo

En esta cuarta edición (segunda en español) hemos mantenido los objetivos básicos de las tres primeras ediciones:

- presentar un tratamiento completo y riguroso de la Termodinámica técnica desde el punto de vista clásico,
- proporcionar una base firme para cursos posteriores de Mecánica de Fluidos y Transferencia de Calor,
- preparar a los estudiantes de ingeniería para usar la Termodinámica en la práctica profesional.

Este libro contiene material suficiente para un curso de introducción y para un curso posterior que trate fundamentalmente las aplicaciones. Se suponen conocimientos de Física elemental y Cálculo.

Aunque la cuarta edición retiene la organización básica y el nivel de las ediciones previas, hemos introducido varias modificaciones al objeto de facilitar el aprendizaje por parte del estudiante. Se incorporan nuevos elementos de texto y características en el diseño de los contenidos para facilitar la lectura y el estudio de los materiales. Asumiendo la importancia creciente del ordenador en la práctica ingenieril, se incorpora el uso del programa informático *Interactive Thermodynamics: IT*[1] en el texto, de modo que permita a los profesores el uso de software en sus cursos. Sin embargo, la presentación se estructura de forma que quien prefiera omitir dicho material pueda hacerlo sin dificultad.

NUEVO EN LA CUARTA EDICIÓN (SEGUNDA EN ESPAÑOL)

- Nuevos elementos para facilitar el aprendizaje:
  - Cada capítulo empieza con una clara definición de sus objetivos.
  - En el margen, coordinadas con el texto, se van listando una serie de palabras clave.
  - Asimismo, *Criterio metodológico* identifica, cuando aparece al margen, las mejoras introducidas en nuestro método de resolución de problemas.
  - Cada capítulo concluye con un *Resumen del capítulo* y con una *Guía para el estudio* acompañada por una lista de palabras clave para ayudar a los estudiantes en el estudio del material.
  - Cada capítulo presenta un conjunto de cuestiones para discusión bajo el epígrafe *Cuestiones para reflexionar* que pueden responderse a título individual o en grupo para desarrollar una mayor comprensión del texto, promover el pensamiento crítico y poder resolver cuestiones tipo test.
  - Numerosos ejemplos incorporados a lo largo del texto, se identifican con la introducción ***"Por ejemplo..."*** Esto complementa los 141 ejemplos con la estructura formal que caracteriza el formato de resolución.

[1] **Nota del editor:** La edición española se ha ajustado considerando que dicho software no está disponible para los estudiantes. En todo caso los enunciados que se señalan como adecuados a un tratamiento informático pueden resolverse con el programa Termograf distribuido en colaboración con la editorial.

- Se incluyen más subtítulos y subdivisiones de capítulo para guiar a los estudiantes a través del material.
- Las figuras del texto proporcionan ahora representaciones más realistas de los sistemas ingenieriles del mundo real.

- Otras nuevas características:
  - Se incluyen varios nuevos ejemplos formales con un contenido atractivo para apoyar puntos que presentan dificultades comunes.
  - Ejemplos resueltos, ecuaciones clave y discusiones seleccionadas quedan claramente definidos para refuerzo. Asimismo se emplea una técnica especial para ayudar a los estudiantes a entender la conversión de unidades.
  - Los problemas de final de capítulo se han revisado ampliamente y aparecen ahora clasificados mediante epígrafes para facilitar la selección de problemas.
  - Los problemas de diseño y final abierto también han sido revisados a fondo.
  - En coherencia con la eliminación de los refrigerantes clorofluorocarbonados y del creciente interés en los refrigerantes naturales, las tablas del Refrigerante 12 han sido sustituidas por tablas del propano.
  - Se han ampliado los contenidos sobre análisis de transitorios.
  - Las tablas de gas ideal se han rediseñado para facilitar su empleo y se han incluido valores de poder calorífico superior e inferior para hidrocarburos.
  - En coherencia con los hábitos generales, el término *disponibilidad* ha sido reemplazado por *exergía*, y los símbolos se han adecuado a ello.[2]
  - Se ha actualizado el material para diseño ingenieril y termoeconómico.

CARACTERÍSTICAS MANTENIDAS DE LAS EDICIONES ANTERIORES

- Una presentación clara y concisa.
- Una metodología para la resolución de problemas que estimula el análisis sistematizado.
- Un completo desarrollo del segundo principio de la Termodinámica, que incorpora el concepto de producción de entropía.
- Una presentación actualizada del análisis exergético, que incluye una introducción de la exergía química.
- Desarrollos consistentes de aplicaciones de la Termodinámica técnica, que incluyen ciclos de potencia y de refrigeración, psicrometría y combustión.
- Una generosa selección de problemas de final de capítulo.
- Problemas de diseño y final abierto proporcionados con distintos encabezamientos al final de cada capítulo.
- Flexibilidad en las unidades, utilizando tanto unidades SI como combinaciones de unidades SI e inglesas.[3]

---

[2] **Nota del traductor:** En la traducción se ha seguido el criterio de la primera edición en español, en la que ya se sustituía el término disponibilidad, introduciendo los cambios pertinentes en la simbología allí utilizada.

Este libro ha evolucionado a lo largo de muchos años de enseñanza de la asignatura tanto para no graduados como postgraduados. Explicaciones claras y completas, junto a numerosos ejemplos bien explicados, hacen el texto agradable y casi idóneo para el autoaprendizaje. Esto libera al profesor de la conferencia-explicación convencional, y permite dedicar el tiempo de clase a actividades más provechosas. Nuestro objetivo ha sido hacer una exposición clara y concisa sin sacrificar ningún tema. Hemos intentado hacer el material interesante y fácil de leer. Las evaluaciones favorables, tanto de los profesores como de los estudiantes que han usado las anteriores ediciones en una amplia gama de programas de ingeniería, indican que estos objetivos se han cumplido.

Enfoque sistematizado de la resolución de problemas. Otro de nuestros objetivos principales en este libro es estimular a los estudiantes a desarrollar un enfoque sistemático en la resolución de los problemas. Para ello se usa a lo largo del texto un modelo formal de análisis y resolución de los problemas que ayuda a los estudiantes a pensar sistemáticamente sobre los sistemas técnicos. La resolución comienza por un listado de las consideraciones, prosigue utilizando paso a paso los conceptos fundamentales y concluye con comentarios que identifican los aspectos clave de la solución. Las transformaciones de unidades se incluyen explícitamente en las evaluaciones numéricas. La metodología de resolución se ilustra mediante 141 ejemplos formales que se presentan diferenciados del texto principal para ser identificados fácilmente. La metodología que usamos es compatible con la de otros títulos de Wiley bien conocidos: *Introduction to Fluid Mechanics* de R. W. Fox y A. T. McDonald y *Fundamentals of Heat Transfer Mechanics* de F. P. Incropera y D. P. De Witt. Con la elección de este formato para las soluciones queda un conjunto de tres libros similares en presentación, nivel y rigor, que cubren los fundamentos de la Termodinámica, la Mecánica de Fluidos y la Transferencia de Calor, temas comunes a muchos programas de estudio.

Desarrollo completo del segundo principio. Debido al mayor interés actual en los principios de exergía y entropía que en épocas anteriores, en los Capítulos 5, 6 y 7 se incluye un tratamiento profundo del segundo principio de la Termodinámica. La importancia del segundo principio se transmite haciendo hincapié en su relación con la utilización adecuada de los recursos energéticos. Una característica especial es el uso del concepto de generación de entropía, que permite una aplicación efectiva del segundo principio a aspectos que los alumnos dominan rápidamente (Capítulo 6). Otra característica especial es una introducción actualizada al análisis exergético, incluyendo eficiencias exergéticas (Capítulo 7). Igualmente se introducen y aplican la exergía química y la exergía química estándar (Capítulo 13). Los balances de entropía y exergía se introducen y aplican de forma similar a la usada para los balances de energía desarrollados para sistemas cerrados y volúmenes de control, unificando la aplicación del primero y segundo principios. Una vez introducidos, los conceptos del segundo principio se integran a lo largo del texto en los ejemplos resueltos y los problemas de final de capítulo. La presentación se estructura de forma que los profesores que deseen omitir el tema de la exergía puedan hacerlo.

Énfasis en las aplicaciones. En las aplicaciones se ha puesto énfasis en el tratamiento adecuado y en el encadenamiento de las operaciones. Los Capítulos 8 a 14, que tratan de las aplicaciones, permiten cierta flexibilidad en el orden y la cantidad de temas a tratar. Por ejemplo, los sistemas de producción de potencia con vapor y gas se tratan en los Capítulos

[3] **Nota del traductor:** En la traducción se ha orientado el uso de modo preponderante al SI. Así, se han eliminado la mayoría de los problemas formulados en unidades inglesas, muchas veces reiterativos de los referidos al SI.

8 y 9 y los sistemas de refrigeración y bomba de calor corresponden al Capítulo 10. Pero los profesores que prefieran tratar todos los ciclos de vapor juntos, pueden incluir la refrigeración por absorción y por compresión de vapor en el Capítulo 8. Los sistemas energéticos más avanzados e innovadores, tales como los sistemas de cogeneración, ciclos combinados y ciclos de refrigeración se incorporan a lo largo de los Capítulos 8 a 10, allí donde encajan de manera lógica, y no se relegan a un capítulo final específico. Como el estudio de los flujos de gas está relacionado de manera natural con los temas de turbinas de gas y motores de propulsión, en el Capítulo 9 se incluye una introducción al flujo compresible unidimensional. Los capítulos que tratan de las aplicaciones proporcionan ejemplos del uso de los principios de la exergía.

Amplia variedad de problemas de final de capítulo. Se han reemplazado o revisado numerosos problemas de final de capítulo (véase nota 2), que ahora aparecen clasificados bajo cabeceras para facilitar la selección. Los problemas se organizan secuencialmente en correlación con la materia introducida y en orden creciente de dificultad. Van desde ejercicios sencillos, que ilustran conceptos básicos, hasta problemas más complejos que pueden incluir sistemas con varios componentes. Se ha realizado un esfuerzo especial para incluir problemas que incluyen una organización superior y precisan de un pensamiento crítico. Se pide a los estudiantes la construcción de gráficos, el análisis de tendencias y la discusión de lo que observan; con ello se estimulan las habilidades analíticas y se impulsa el desarrollo de una visión ingenieril. Se han incluido un cierto número de problemas para los que se recomienda el uso de ordenador y que se identifican con un icono de ordenador personal.

Énfasis en el diseño. Como continuación en el énfasis puesto en ediciones previas sobre la componente de diseño que debe contener el curriculum ingenieril, hemos ampliado los aspectos relacionados con el diseño aún más en la presente edición. Así, se ha revisado en torno a un tercio de los problemas de diseño o final abierto incluidos al final de cada capítulo. También se ha incluido material actualizado sobre diseño ingenieril, y termoeconomía en la Sección 1.7: Diseño y análisis ingenieril, y en la Sección 7.7: Termoeconomía. En la Sección 1.7 destacamos que el diseño, por naturaleza, es un proceso exploratorio y que los lectores no deben esperar que los problemas de diseño tengan una respuesta clara y simple. Más bien, el análisis de restricciones debe considerarse al objeto de seleccionar la mejor opción entre un cierto número de alternativas. La Sección 7.7 inicia en la importancia de los condicionantes económicos en el diseño. El tema se inicia en el contexto del diseño y encaja de manera natural con el tratamiento de la exergía en el Capítulo 7, en el que se asocian las irreversibilidades con el coste.

Problemas de diseño real y de final abierto. La presente edición incluye hasta diez problemas de diseño o final abierto por capítulo. Estos problemas proporcionan breves experiencias en diseño que ofrecen a los estudiantes la oportunidad para desarrollar su creatividad y juicio ingenieril, formular criterios en tareas de diseño, aplicar restricciones reales y considerar alternativas. El énfasis fundamental de los problemas de diseño y final abierto se hace sobre la temática del texto, pero los estudiantes pueden necesitar adicionales consultas antes de poder definir una alternativa. Los profesores pueden elegir reducir el objetivo de los problemas para permitir alcanzar resultados con esfuerzos modestos, o pueden decidir usar los problemas como punto de partida para trabajos de grupo más extensos. Una característica importante de muchos de los problemas de diseño y final abierto es que se requiere de los estudiantes el desarrollo de sus habilidades de comunicación para presentar los resultados en forma de informes escritos, memoranda, esquemas y gráficas.

Flexibilidad en las unidades. El texto se ha escrito para permitir flexibilidad en el uso de las unidades. Puede ser estudiado usando sólo unidades del sistema internacional, o *combinando* el uso de unidades inglesas y unidades SI. A lo largo del texto se refuerza el uso adecuado de los factores de conversión de unidades. En esta edición, los factores de conversión se establecen mediante un sistema especial que ayuda a los estudiantes a identificar la conversión de unidades. La constante de conversión fuerza–masa, g_c, se trata implícitamente y las ecuaciones en las que intervienen la energía cinética y potencial se tratan consistentemente independientemente del sistema de unidades usado.

Otros aspectos. El texto presenta otras características especiales. Entre ellas están:

- El tratamiento del primer principio de la Termodinámica en el Capítulo 2 comienza con los conceptos de energía y trabajo, que resultan ya familiares a los estudiantes desde cursos de Física e Ingeniería mecánica anteriores, y procede operativamente hasta el balance de energía de los sistemas cerrados. Los ciclos termodinámicos se introducen en el Capítulo 2, junto con la definición de rendimiento térmico de los ciclos de potencia y coeficientes de operación de refrigeradores y bombas de calor. Esto permite la resolución de problemas elementales de ciclos, usando el primer principio, antes de tratarlos en profundidad en capítulos posteriores.
- En el Capítulo 3 se introducen las relaciones entre propiedades y los datos de sustancias puras, simples y compresibles, *después* de haber desarrollado el concepto de energía en el Capítulo 2. Esta ordenación tiene las siguientes ventajas:
  - refuerza el hecho de que el concepto de energía se aplica a todos los sistemas en general y no se limita a los casos de sustancias compresibles puras.
  - proporciona al profesor la oportunidad de despertar el interés de los alumnos a medida que estudian el Capítulo 2, asignándoles problemas elementales sobre análisis energéticos desde el comienzo del curso.
  - permite que los alumnos alcancen una mayor práctica en la aplicación del concepto de energía mientras aprenden, en el Capítulo 3, las relaciones entre propiedades y el empleo de datos.
- En el Capítulo 3 introducimos los datos y relaciones entre propiedades para el gas ideal usando el factor de compresibilidad como punto de partida y *continuamos* con la discusión de las tablas de vapor. Esta organización de los temas pone de manifiesto a los estudiantes, generalmente por primera vez, las limitaciones del modelo del gas ideal. Al utilizar este modelo, insistimos en que los calores específicos varían generalmente con la temperatura e incorporamos el uso de las tablas. Las relaciones con calores específicos constantes se presentan también y se emplean de manera apropiada. Creemos que los estudiantes deben aprender cuándo es adecuado utilizar valores constantes para los calores específicos y que ello les ayuda a interpretar que estos valores constantes corresponden a un caso especial.
- En el Capítulo 4 los principios de conservación de la masa y la energía se extienden a los volúmenes de control. El énfasis primordial se pone en los casos en que se supone flujo unidimensional, pero también se presentan los balances de masa y energía en formas integradas que permiten enlazar con temas que se tratarán en cursos posteriores de Mecánica de Fluidos y Transferencia de Calor. Los volúmenes de control se tratan en estado estacionario, pero también se discuten a fondo los casos transitorios. Tanto si los problemas son de carácter transitorio o estacionario, los modelos termodinámicos correspondientes se deducen a partir de las expresiones generales de los principios de conservación de la masa y la energía.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los muchos usuarios de nuestras previas ediciones, pertenecientes a más de cien universidades y colegios de los Estados Unidos, Canadá, y otros paises, su contribución a esta revisión a través de sus comentarios y crítica constructiva. Debemos un agradecimiento especial al profesor Ron Nelson, Iowa State University, por actualizar *Interactive Thermodynamics: IT* y desarrollar su manual de usuario. También damos las gracias a la Dra. Margaret Drake, The Ohio State University, por su contribución en materiales suplementarios, al profesor P. E. Liley, Purdue University School of Mechanical Engineering, por su asesoramiento sobre datos de propiedades, y al profesor George Tsatsaronis, Technische Universität Berlin, por sus consejos en relación con la termoeconomía.

Agradecemos también a Joseph Hayton, nuestro editor, y muchos otros en John Wiley & Sons, Inc., organización en la que han aportado su talento y energía para esta edición. En especial nuestro reconocimiento al finado Clifford Robichaud, nuestro editor durante varios años, cuya visión e incansable soporte están presentes en esta edición, y de cuyo humor y espíritu emprendedor lamentamos la pérdida.

Nos sentimos especialmente gratificados por el buen recibimiento que este libro ha tenido, y esperamos que las mejoras introducidas en esta edición sirvan para una presentación aún más eficaz. Apreciaremos profundamente sus comentarios, críticas y sugerencias.

Michael J. Moran
Howard N. Shapiro

Índice analítico

1 PARA EMPEZAR: CONCEPTOS Y DEFINICIONES 1

1.1 El uso de la termodinámica 1
1.2 Definición de los sistemas 3
1.3 Descripción de los sistemas y de su comportamiento 5
1.4 Medida de masa, longitud, tiempo y fuerza 9
1.5 Dos propiedades mensurables: volumen específico y presión 13
1.6 Medida de la temperatura 18
1.7 Diseño y análisis en ingeniería 24
1.8 Cómo utilizar este libro con eficacia 28
1.9 Resumen del capítulo y guía para el estudio 29

2 LA ENERGÍA Y LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA 35

2.1 Concepto mecánico de la energía 35
2.2 Energía transferida mediante trabajo 39
2.3 Energía de un sistema 52
2.4 Transferencia de energía por calor 56
2.5 El balance de energía para sistemas cerrados 60
2.6 Análisis energético de ciclos 73
2.7 Resumen del capítulo y guía para el estudio 76

3 PROPIEDADES DE UNA SUSTANCIA PURA, SIMPLE Y COMPRESIBLE 85

3.1 Definición del estado termodinámico 85

EVALUACIÓN DE PROPIEDADES: CONSIDERACIONES GENERALES 86

3.2 La relación *p-v-T* 87
3.3 El cálculo de las propiedades termodinámicas 93
3.4 Gráfica generalizada de compresibilidad 113

CÁLCULO DE PROPIEDADES CON EL MODELO DE GAS IDEAL 119

3.5 El modelo de gas ideal 120
3.6 Energía interna, entalpía y calores específicos de gases ideales 122
3.7 Cálculo de Δu y Δh en gases ideales 125
3.8 Procesos politrópicos de un gas ideal 133
3.9 Resumen del capítulo y guía para el estudio 135

4 ANÁLISIS ENERGÉTICO EN UN VOLUMEN DE CONTROL 143

4.1 Conservación de la masa para un volumen de control 143
4.2 Conservación de la energía para un volumen de control 152
4.3 Análisis de volúmenes de control en estado estacionario 157
4.4 Análisis de transitorios 180
4.5 Resumen del capítulo y guía para el estudio 191

5 EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA 201

5.1 Utilización del segundo principio 201
5.2 Formulaciones del segundo principio 205
5.3 Identificación de irreversibilidades 207
5.4 Aplicación del segundo principio a los ciclos termodinámicos 213
5.5 La escala Kelvin de temperatura 219
5.6 Medidas del rendimiento máximo para ciclos que operan entre dos reservorios 222
5.7 El ciclo de Carnot 227
5.8 Resumen del capítulo y guía para el estudio 230

6 LA ENTROPÍA Y SU UTILIZACIÓN 237

6.1 La desigualdad de clausius 237
6.2 Definición de variación de entropía 240
6.3 Obtención de valores de entropía 241
6.4 Variación de entropía en procesos internamente reversibles 249
6.5 Balance de entropía para sistemas cerrados 253
6.6 Balance de entropía para volúmenes de control 266
6.7 Procesos isoentrópicos 276
6.8 Rendimientos isoentrópicos de turbinas, toberas, compresores y bombas 279
6.9 Transferencia de calor y trabajo en procesos de flujo estacionario internamente reversibles 292
6.10 Resumen del capítulo y guía para el estudio 296

7 ANÁLISIS EXERGÉTICO 309

7.1 Introducción a la exergía 309
7.2 Definición de exergía 310
7.3 Balance de exergía para un sistema cerrado 322
7.4 Exergía de flujo 330
7.5 Balance de exergía para volúmenes de control 334
7.6 Eficiencia exergética (segundo principio) 346
7.7 Termoeconomía 353
7.8 Resumen del capítulo y guía para el estudio 360

8 INSTALACIONES DE PRODUCCIÓN DE POTENCIA MEDIANTE VAPOR 373

8.1 Las instalaciones de potencia de vapor 373
8.2 Análisis de las instalaciones de potencia con vapor: el ciclo Rankine 375
8.3 Para mejorar el funcionamiento: sobrecalentamiento y recalentamiento 389
8.4 Para mejorar el rendimiento: el ciclo de potencia regenerativo 396
8.5 Otros aspectos del ciclo de vapor 407
8.6 Estudio de un caso: balance exergético de una planta de potencia 410
8.7 Resumen del capítulo y guía para el estudio 418

9 INSTALACIONES DE PRODUCCIÓN DE POTENCIA MEDIANTE GAS 427

MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA 427

9.1 Terminología de motores 428
9.2 El ciclo Otto de aire-estándar 430
9.3 El ciclo diesel de aire-estándar 436
9.4 El ciclo dual de aire-estándar 440

CENTRALES ELÉCTRICAS DE TURBINA DE GAS 444

9.5 Las centrales de turbina de gas 444
9.6 El ciclo Brayton de aire-estándar 445
9.7 Turbinas de gas regenerativas 456
9.8 Turbinas de gas regenerativas con recalentamiento y refrigeración 461
9.9 Turbinas de gas para propulsión aérea 472
9.10 Ciclo combinado turbina de gas-ciclo de vapor 477
9.11 Los ciclos Ericsson y Stirling 484

FLUJO COMPRESIBLE EN TOBERAS Y DIFUSORES 485

9.12 Aspectos preliminares del flujo compresible 485
9.13 Flujo unidimensional estacionario en toberas y difusores 490
9.14 Flujo de gases ideales con calores específicos constantes en toberas y difusores 497
9.15 Resumen del capítulo y guía para el estudio 505

10 SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN Y BOMBA DE CALOR 515

10.1 Sistemas de refrigeración con vapor 515
10.2 Análisis de los sistemas de refrigeración por compresión de vapor 518
10.3 Propiedades de los refrigerantes 527
10.4 Sistemas de compresión de vapor en cascada y multietapa 529
10.5 Refrigeración por absorción 531
10.6 Bomba de calor 534
10.7 Sistemas de refrigeración con gas 536
10.8 Resumen del capítulo y guía para el estudio 543

11 RELACIONES TERMODINÁMICAS 551

11.1 Ecuaciones de estado 551
11.2 Relaciones matemáticas importantes 559
11.3 Deducción de relaciones entre propiedades 563
11.4 Cálculo de las variaciones de entropía, energía interna y entalpía 569
11.5 Otras relaciones termodinámicas 579
11.6 Construcción de tablas de propiedades termodinámicas 586
11.7 Gráficas generalizadas para la entalpía y la entropía 592
11.8 Relaciones *p-v-t* para mezclas de gases 600
11.9 Estudio de sistemas multicomponentes 605
11.10 Resumen del capítulo y guía para el estudio 620

12 MEZCLAS NO REACTIVAS DE GASES IDEALES Y PSICROMETRÍA 629

MEZCLAS DE GASES IDEALES: CONSIDERACIONES GENERALES 629

12.1 Descripción de la composición de la mezcla 629
12.2 Relaciones *p-v-t* en mezclas de gases ideales 634
12.3 Cálculo de *U, H, S* y calores específicos 637
12.4 Análisis de sistemas que contienen mezclas 639

APLICACIÓN A LA PSICROMETRÍA 653

12.5 Principios básicos de la psicrometría 653
12.6 Aplicación de los balances de masa y energía a los sistemas de acondicionamiento de aire 662
12.7 Las temperaturas de saturación adiabática y de bulbo húmedo 667
12.8 Diagramas psicrométricos 671
12.9 Análisis de procesos de acondicionamiento de aire 674
12.10 Resumen del capítulo y guía para el estudio 690

13 MEZCLAS REACTIVAS Y COMBUSTIÓN 701

FUNDAMENTOS DE LA COMBUSTIÓN 701

13.1 El proceso de combustión 701
13.2 Conservación de la energía en sistemas reactivos 711
13.3 Cálculo de la temperatura adiabática de llama 725
13.4 Entropía absoluta y tercer principio de la termodinámica 729
13.5 Células de combustible 736

EXERGÍA QUÍMICA 738

13.6 Introducción a la exergía química 738
13.7 Exergía química estándar 743
13.8 Resumen sobre la exergía 748
13.9 Eficiencia exergética de los sistemas reactivos 751
13.10 Resumen del capítulo y guía para el estudio 755

14

EQUILIBRIO QUÍMICOY DE FASES 765

CONSIDERACIONES PRELIMINARES SOBRE EL EQUILIBRIO 765

14.1 Introducción de los criterios de equilibrio 765

EQUILIBRIO QUÍMICO 770

14.2 Ecuación del equilibrio de reacción 770
14.3 Cálculo de la composición de equilibrio 773
14.4 Ejemplos adicionales del uso de la constante de equilibrio 783

EQUILIBRIO DE FASES 794

14.5 Equilibrio entre dos fases de una sustancia pura 794
14.6 Equilibrio en sistemas multicomponentes y multifásicos 795
14.7 Resumen del capítulo y guía para el estudio 801

A

APÉNDICES 808

Índice de tablas 808
Índice de figuras y gráficos 856

RESPUESTAS A PROBLEMAS SELECCIONADOS 864

ÍNDICE ALFABÉTICO 867

PARA EMPEZAR: CONCEPTOS Y DEFINICIONES

1

Introducción...

La palabra Termodinámica procede de las palabras del griego *therme* (calor) y *dynamis* (fuerza). Aunque varios aspectos de lo que ahora se conoce como Termodinámica han sido objeto de interés desde la antigüedad, el estudio formal de la Termodinámica empezó en los comienzos del siglo XIX a partir de las consideraciones sobre la potencia motriz del *calor*: la capacidad de los cuerpos calientes para producir *trabajo*. Hoy su alcance es mucho mayor, teniendo que ver, en general, con la *energía* y con las relaciones entre las *propiedades* de la materia.

La Termodinámica es tanto una rama de la Física como una ciencia de la ingeniería. El científico está normalmente interesado en alcanzar una comprensión de los fundamentos del comportamiento físico y químico de la materia en reposo y en cantidades determinadas y utiliza los principios de la Termodinámica para relacionar sus propiedades. Los ingenieros están interesados, en general, en estudiar *los sistemas* y cómo éstos interaccionan con su *entorno*; y para facilitar esta tarea extienden el objeto de la Termodinámica al estudio de sistemas a través de los cuales fluye materia.

El ***objetivo del capítulo*** es introducir al estudiante en algunos de los conceptos y definiciones fundamentales que utilizaremos en nuestro estudio de la Termodinámica técnica. En la mayor parte de los casos la introducción es breve, dejando para capítulos posteriores una exposición más amplia.

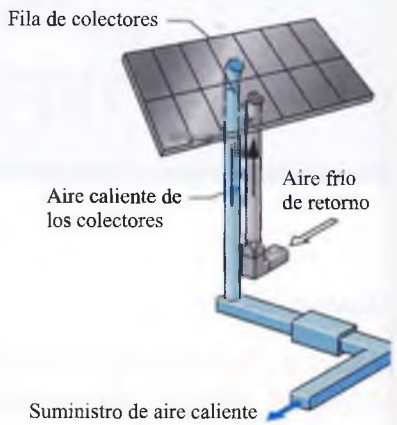
objetivo del capítulo

1.1 EL USO DE LA TERMODINÁMICA

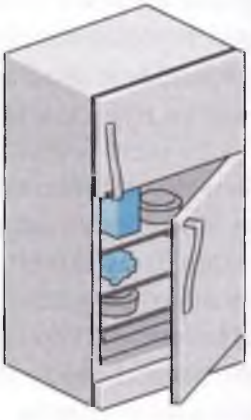
Los ingenieros utilizan los principios derivados de la Termodinámica y otras ciencias de la ingeniería, tales como la Mecánica de fluidos y la Transferencia de calor y masa, para analizar y diseñar objetos destinados a satisfacer las necesidades humanas. El vasto campo de aplicación de estos principios se muestra en la Tabla 1.1, que recoge algunas de las áreas en las que la Termodinámica técnica es importante. Los ingenieros buscan perfeccionar los diseños y mejorar el rendimiento, para obtener como consecuencia el aumento en la producción de algún producto deseado, la reducción del consumo de un recurso escaso, una disminución en los costes totales o un menor impacto ambiental. Los principios de la Termodinámica juegan un papel importante a la hora de alcanzar estos objetivos.

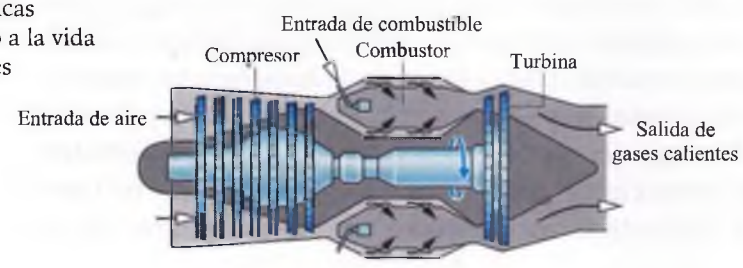
Tabla 1.1 Áreas específicas de aplicación de la Termodinámica Técnica

- Motores de automoción
- Turbinas
- Compresores, bombas
- Centrales eléctricas de combustible fósil y nuclear
- Sistemas de propulsión para aviones y cohetes
- Sistemas de combustión
- Sistemas criogénicos, de separacion y condensación de gases
- Sistemas de calefacción, ventilación y aire acondicionado
  - Refrigeración por compresión de vapor y absorción
  - Bombas de calor
- Refrigeración de equipos electrónicos
- Sistemas de energías alternativas
  - Células de combustible
  - Dispositivos termoeléctricos y termoiónicos
  - Convertidores magnetohidrodinámicos (MHD)
  - Sistemas solares activos de calefacción, refrigeración y producción de electricidad
  - Sistemas geotérmicos
  - Producción de electricidad mediante olas, mareas y por desequilibrio térmico oceánico
  - Energía eólica
- Aplicaciones biomédicas
  - Sistemas de apoyo a la vida
  - Órganos artificiales



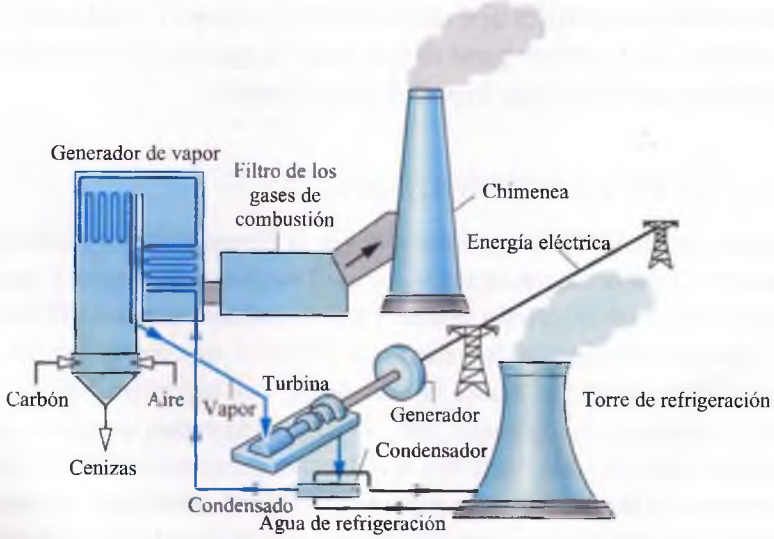
Calefacción solar


Frigorífico doméstico



Motor turborreactor


Motor de automóvil



Central eléctrica

1.2 DEFINICIÓN DE LOS SISTEMAS

Una etapa importante de cualquier análisis de ingeniería consiste en describir con precisión lo que va a ser estudiado. En Mecánica, si se pretende determinar el movimiento de un cuerpo, el primer paso consiste normalmente en definir un *cuerpo libre* e identificar todas las fuerzas que otros cuerpos ejercen sobre él. Después se aplica la segunda ley de Newton para el movimiento. En Termodinámica se utiliza el término *sistema* para identificar el objeto de nuestro análisis. Una vez que el sistema está definido y se han establecido las interacciones relevantes con otros sistemas es el momento de aplicar una o más leyes físicas o relaciones.

Un ***sistema*** es cualquier cosa que deseemos estudiar, algo tan simple como un cuerpo libre o tan complejo como una refinería petroquímica completa. Podemos querer estudiar la cantidad de materia contenida dentro de un tanque cerrado por paredes rígidas o bien considerar algo como una tubería de gas a través de la cual fluye materia. Incluso el vacío, que no contiene materia, puede ser objeto de interés. La composición de la materia en el interior del sistema puede ser fija o puede cambiar mediante reacciones químicas o nucleares. La forma o volumen del sistema analizado no es necesariamente constante, como sucede con un cilindro que contiene gas y es comprimido por un pistón, o con un globo cuando se hincha

sistema

Cualquier cosa externa al sistema se considera una parte del ***entorno*** del sistema. El sistema se distingue de su entorno, o alrededores, por un *límite* específico, la ***frontera*** que puede estar en reposo o en movimiento. Veremos que las interacciones entre un sistema y su entorno, que tienen lugar a través de dicha frontera, juegan un papel importante en la Termodinámica técnica, siendo esencial que la frontera esté definida cuidadosamente antes de proceder a cualquier análisis termodinámico. Sin embargo, puesto que los mismos fenómenos físicos pueden ser analizados a menudo en términos de diferentes elecciones de sistema, frontera y entorno, la elección de un determinado límite para definir un sistema concreto estará condicionada por aquello que nos permita el correspondiente análisis de acuerdo con nuestro interés.

entorno
frontera

TIPOS DE SISTEMAS

A lo largo del libro se distinguirán dos tipos básicos de sistemas. A ellos nos referiremos respectivamente como *sistemas cerrados* y *volúmenes de control.* Un sistema cerrado consiste en una cantidad fija de materia, por lo que también recibe el nombre de *masa de control,* mientras que un volumen de control o *sistema abierto* es una región del espacio a través de la cual puede fluir masa.

Un ***sistema cerrado*** se define como una cantidad determinada de materia. Dado que un sistema cerrado contiene siempre la misma materia, esto implica que no hay transferencia de masa a través de su frontera. Un ***sistema aislado*** es un tipo especial de sistema cerrado que no interacciona en ninguna forma con el entorno.

sistema cerrado
sistema aislado

La Fig. 1.1 muestra un gas en un dispositivo cilindro–pistón. Consideraremos al gas como un sistema cerrado. La frontera se sitúa exactamente junto a las paredes internas del dispositivo cilindro–pistón, como muestran las líneas de puntos de la figura. Si el cilindro se colocara sobre una llama, el gas se expandiría elevando el pistón. La parte de frontera entre el gas y el pistón se mueve con éste. No hay masa cruzando ni ésta ni cualquier otra parte de la frontera.

El análisis termodinámico sobre dispositivos tales como bombas y turbinas a través de los que fluye masa se hará en sucesivas secciones de este libro. Estos análisis pueden hacerse, en principio, estudiando una cantidad determinada de materia, un sistema

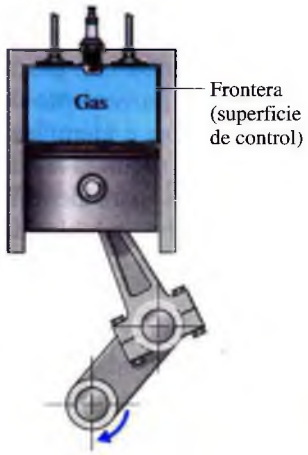


Figura 1.1 Ejemplo de sistema cerrado (masa de control). Gas contenido en un dispositivo cilindro-pistón.

cerrado, que pasa a través del dispositivo. En la mayor parte de los casos, sin embargo, es más sencillo pensar en términos de una región dada del espacio a través de la cual fluye masa. Con este enfoque, el objeto de estudio es una *región* dentro de unos límites definidos. La región se llama ***volumen de control***. La masa puede cruzar la frontera de un volumen de control.

volumen de control

En la Fig. 1.2 se recoge el diagrama esquemático de un motor. La línea de puntos alrededor del motor define un volumen de control. Observemos que el combustible, el aire y los gases de escape cruzan la frontera. El esquema 1.2(a) se suele reducir en el análisis ingenieril al esquema 1.2(b).

Como ya se ha señalado, a veces se utiliza el término *masa de control* en lugar del de sistema cerrado y también se usa el término *sistema abierto* como equivalente al de volumen de control. Cuando se emplean los términos masa de control y volumen de control, la frontera del sistema recibe, a menudo, el nombre de *superficie de control*.

En general, la elección de los límites de un sistema se basa en las dos consideraciones siguientes: (1) lo que conocemos del posible sistema, en particular en sus límites y (2) el objetivo del análisis. ***Por ejemplo...*** la Figura 1.3 muestra un esquema de un compresor de aire conectado a un depósito. La frontera del sistema mostrada en la figura encierra el compresor, el depósito y las tuberías. Este límite podría seleccionarse si se conociera el

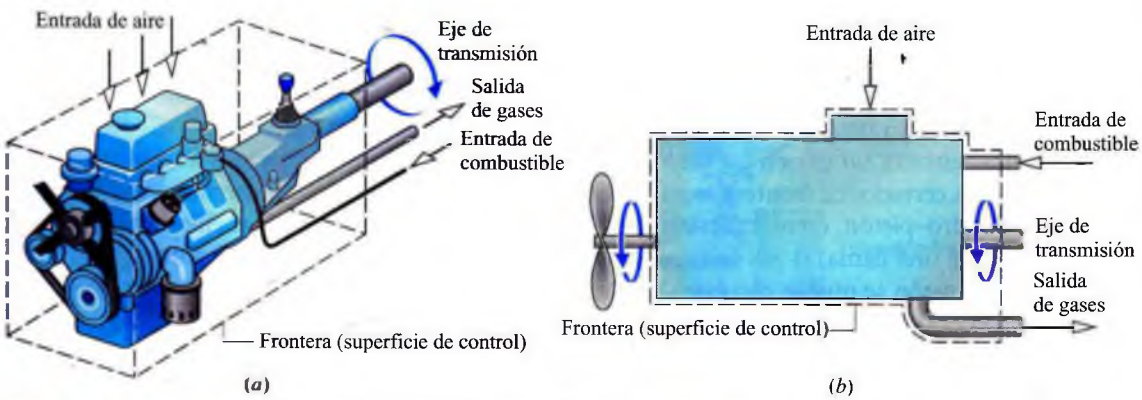


Figura 1.2 Ejemplo de volumen de control (sistema abierto). Motor de un automóvil.

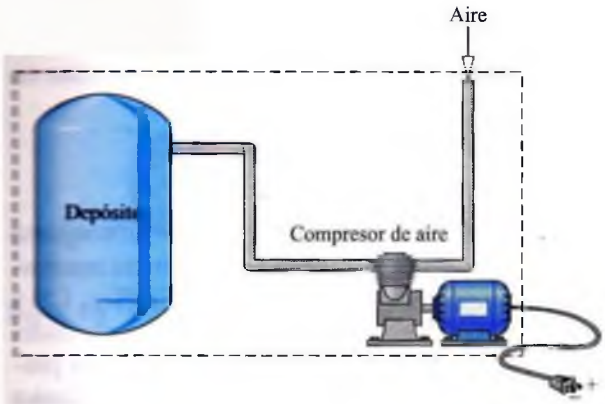


Figura 1.3 Compresor de aire y depósito de almacenamiento.

valor de la energía eléctrica suministrada y los objetivos del análisis fueran determinar cuánto tiempo debe trabajar el compresor para elevar la presión del depósito a un determinado valor. Puesto que la masa atraviesa los límites, el sistema será un volumen de control. Se podría seleccionar un volumen de control que encerrase sólo al compresor si el objetivo fuera determinar la energía eléctrica necesaria. ▲

1.3 DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS Y DE SU COMPORTAMIENTO

Los ingenieros están interesados en estudiar los sistemas y cómo interaccionan con el entorno. En esta sección introducimos diversos términos y conceptos que se utilizan para describir los sistemas y cómo se comportan.

PERSPECTIVA MACROSCÓPICA Y MICROSCÓPICA DE LA TERMODINÁMICA

Los sistemas pueden estudiarse desde un punto de vista macroscópico o microscópico. El enfoque macroscópico de la Termodinámica tiene que ver con un comportamiento global, de conjunto. Esta es la llamada a veces *Termodinámica clásica*. En ella no se usa directamente ningún modelo de la estructura de la materia en sus niveles molecular, atómico o subatómico. Aunque el comportamiento del sistema se ve afectado por la estructura molecular, la Termodinámica clásica permite analizar aspectos importantes de su comportamiento a partir de observaciones del sistema en su conjunto.

La aproximación microscópica a la Termodinámica, conocida como *Termodinámica estadística*, tiene que ver directamente con la estructura de la materia. El objetivo de la Termodinámica estadística es caracterizar mediante valores estadísticos el comportamiento promedio de las partículas que constituyen el sistema de interés y relacionar esta información con el comportamiento macroscópico observado para el sistema.

Para aplicaciones relacionadas con láseres, plasmas, flujos de gas a alta velocidad, cinética química, temperaturas muy bajas (criogénicas), y otras, los métodos de la Termodinámica estadística resultan esenciales. Asimismo, la aproximación microscópica es fundamental para obtener datos sobre ciertas propiedades, como por ejemplo los calores específicos de gases ideales (Sec. 3.6). Sin embargo, para la gran mayoría de las aplicaciones en ingeniería la Termodinámica clásica no sólo proporciona una aproximación considerablemente más directa para el análisis y el diseño, sino que también requiere muchas menos complicaciones matemáticas. Por esta razón el punto de vista macroscópico es el

adoptado en este libro. Sin embargo, cuando ello sirva para ayudar a la comprensión, los conceptos se interpretarán desde el punto de vista microscópico. Finalmente, señalamos que los efectos relativistas no son significativos para los sistemas que se estudian en este libro.

PROPIEDAD, ESTADO Y PROCESO

propiedad

Para describir un sistema y predecir su comportamiento necesitamos conocer un conjunto de propiedades y cómo se relacionan entre sí. Las ***propiedades*** son características macroscópicas de un sistema tales como masa, volumen, energía (Sec. 2.3), presión (Sec. 1.5) y temperatura (Sec. 1.6) a las que pueden asignarse valores numéricos en un instante dado, sin un conocimiento previo de la *historia* del sistema. Consideraremos muchas otras propiedades a lo largo de nuestro estudio de la Termodinámica técnica. La Termodinámica también trata con magnitudes que no son propiedades, tales como el flujo de masa y la transferencia de energía por trabajo y calor. En los capítulos siguientes se dan más ejemplos de este tipo de magnitudes. En breve se explicará un procedimiento para distinguir las magnitudes que son propiedades de las que no lo son.

estado

La palabra ***estado*** expresa la condición de un sistema definida por el conjunto de sus propiedades. Puesto que normalmente existen relaciones entre dichas propiedades, el estado puede especificarse, a menudo, suministrando los valores de un subconjunto de las mismas. Todas las demás propiedades pueden determinarse a partir de ese subconjunto.

proceso

Cuando cualquiera de las propiedades de un sistema cambia, su estado cambia y se dice que el sistema ha sufrido un ***proceso***. Un proceso es una transformación de un estado a otro. Sin embargo, si un sistema muestra los mismos valores de sus propiedades en dos instantes diferentes, estará en el mismo estado en dichos instantes. Diremos que un sistema está en un ***estado estacionario*** si ninguna de sus propiedades cambia con el tiempo.

estado estacionario

ciclo termodinámico

Un ***ciclo termodinámico*** es una secuencia de procesos que empieza y termina en el mismo estado. Al final de un ciclo todas las propiedades tienen los mismos valores que tenían al principio. En consecuencia, el sistema no experimenta cambio de estado alguno al finalizar el ciclo. Los ciclos que se repiten periódicamente juegan un papel prominente en muchas áreas de interés. Por ejemplo, el vapor que circula a través de una planta de generación de electricidad recorre un ciclo.

Cada propiedad tiene, en un estado concreto, un valor definido que puede asignarse sin conocer cómo ha llegado el sistema a tal estado. Por tanto, el cambio en el valor de una propiedad, cuando el sistema pasa de un estado a otro, queda determinado exclusivamente por los estados inicial y final y es independiente de la forma concreta en la que ha ocurrido el cambio de estado. Es decir, el cambio es independiente de los detalles, o *historia*, del proceso. A la inversa, si el valor de una magnitud es independiente del proceso entre dos estados reflejará, entonces, el cambio en una propiedad. Esto proporciona un test que es condición necesaria y suficiente para determinar si una magnitud es una propiedad: *Una magnitud es una propiedad si, y sólo si, su cambio de valor entre dos estados es independiente del proceso.* Se deduce de esto que si el valor de una magnitud particular depende de los detalles del proceso y no solamente de los estados inicial y final, tal magnitud no puede ser una propiedad.

PROPIEDADES EXTENSIVAS E INTENSIVAS

propiedad extensiva

Las propiedades termodinámicas pueden clasificarse en dos categorías generales: extensivas e intensivas. Una propiedad se llama ***propiedad extensiva*** si su valor para un sistema es la suma de los valores correspondientes a las partes en que se subdivida. La masa, el volu-



Figura 1.4 Figura utilizada para analizar el concepto de propiedad extensiva.

men, la energía y otras propiedades que se introducirán más tarde son propiedades extensivas y dependen, por tanto, del tamaño o extensión de un sistema. Las propiedades extensivas pueden cambiar con el tiempo y muchos análisis termodinámicos consisten fundamentalmente en un balance cuidadoso de los cambios en propiedades extensivas tales como la masa y la energía cuando el sistema interacciona con su entorno.

propiedad intensiva

Las ***propiedades intensivas*** no son aditivas en el sentido señalado previamente. Sus valores son independientes del tamaño o extensión de un sistema y pueden variar de un sitio a otro dentro del sistema en un instante dado. Así, las propiedades intensivas pueden ser función de la posición y del tiempo, mientras que las propiedades extensivas varían fundamentalmente con el tiempo. El volumen específico (Sec. 1.5), la presión y la temperatura son propiedades intensivas importantes; otras variables intensivas irán apareciendo en sucesivos capítulos.

Por ejemplo... para ilustrar la diferencia entre propiedades extensivas e intensivas consideraremos una cantidad de materia que sea uniforme en temperatura, e imaginaremos que se compone de varias partes, como muestra la Fig.1.4. La masa del conjunto es la suma de las masas de cada parte y lo mismo sucede con el volumen. Por el contrario, la temperatura del conjunto no es la suma de las temperaturas de las partes, sino que es la misma que la de cada parte. La masa y el volumen son propiedades extensivas, mientras que la temperatura es una propiedad intensiva. ▲

FASE Y SUSTANCIA PURA

fase

El término ***fase*** se refiere a la cantidad de materia que es homogénea en toda su extensión tanto en la composición química como en la estructura física. Homogeneidad en la estructura física significa que la materia es toda ella *sólida,* o toda *líquida,* o toda *vapor* (o, equivalentemente, toda *gas*). Un sistema puede contener una o más fases. Por ejemplo, un sistema formado por agua líquida y vapor de agua contiene *dos* fases. Cuando hay más de una fase, éstas están separadas por los *límites de las fases.* Nótese que los gases oxígeno y nitrógeno, por ejemplo, pueden mezclarse en cualquier proporción para formar una *única* fase gaseosa. Ciertos líquidos, tales como alcohol y agua, pueden mezclarse para formar una *única* fase. Pero líquidos como el aceite y el agua, que no son miscibles, forman *dos* fases líquidas.

sustancia pura

Sustancia pura es aquella que es uniforme e invariable en su composición química. Una sustancia pura puede existir en más de una fase, pero su composición química debe ser la misma en cada fase. Por ejemplo, si el agua líquida y el vapor de agua forman un sistema con dos fases, el sistema puede considerarse una sustancia pura porque cada fase tiene la

misma composición. Una mezcla uniforme de gases puede considerarse una sustancia pura suponiendo que se mantiene como gas y no reacciona químicamente. En el Cap. 13 se considerarán los cambios en la composición debidos a reacciones químicas. Un sistema formado por aire puede considerarse una sustancia pura mientras sea una mezcla de gases, pero si se produce una fase líquida enfriándolo, el líquido tendrá una composición diferente de la de la fase gaseosa y el sistema no podrá ya considerarse una sustancia pura.

EQUILIBRIO

equilibrio

La Termodinámica clásica pone su mayor énfasis en los estados de equilibrio y en los cambios de un estado de equilibrio a otro. Así, el concepto de ***equilibrio*** es fundamental. En Mecánica, equilibrio implica una condición de balance mantenido por una igualdad de fuerzas opuestas. En Termodinámica, el concepto es más amplio e incluye no sólo un balance de fuerzas, sino también un balance de otras influencias. Cada tipo de influencia se refiere a un aspecto particular o total del equilibrio termodinámico. De acuerdo con esto, deben existir varios tipos de equilibrio parcial para satisfacer la condición de equilibrio completo; dichos equilibrios son el mecánico, el térmico, el de fases y el químico. Los criterios para estos cuatro tipos de equilibrio se considerarán en apartados posteriores. Por ahora podemos establecer un modo de comprobar si un sistema está en equilibrio termodinámico mediante el siguiente procedimiento: aislamos el sistema de su entorno y esperamos para comprobar cambios en sus propiedades observables. Si no hay cambios puede concluirse que el sistema estaba en equilibrio en el instante en que lo hemos aislado. Puede decirse así que el sistema está en un ***estado de equilibrio***

estado de equilibrio

Cuando un sistema está aislado, no puede interaccionar con su entorno; sin embargo, su estado puede cambiar como consecuencia de fenómenos espontáneos que suceden internamente cuando sus propiedades intensivas, tales como la temperatura y la presión, evolucionan hacia valores uniformes. Cuando tales cambios cesan el sistema está en equilibrio. Por tanto, para que un sistema esté en equilibrio debe estar en una fase simple o consistir en un número de fases que no tengan tendencia a cambiar sus condiciones cuando el sistema completo quede aislado de su entorno. En el equilibrio, la temperatura es uniforme en todo el sistema. También, la presión puede considerarse uniforme en todo él en tanto en cuanto los efectos gravitatorios no sean significativos; en caso contrario puede existir una variación en la presión, como es el caso de una columna vertical de líquido.

PROCESOS REALES Y PROCESOS CUASIESTÁTICOS

No es preciso que un sistema que desarrolla un proceso real esté en equilibrio *durante* el proceso. Alguno o todos los estados que aparecen en el proceso pueden ser estados de no equilibrio. Para muchos de estos procesos estamos limitados a conocer el estado inicial y el estado final una vez ha terminado el proceso. Sin embargo, aunque no conozcamos los estados intermedios, resulta factible evaluar ciertos efectos *globales* que ocurren durante el proceso. En el siguiente capítulo se verán algunos ejemplos al presentar los conceptos de *trabajo* y *calor*. Los estados de no equilibrio muestran, normalmente, variaciones espaciales en las propiedades intensivas en un momento dado. Estas propiedades pueden también variar con el tiempo para una posición determinada, a veces de modo caótico. En algunos casos las variaciones espaciales y temporales en propiedades tales como temperatura, presión y velocidad pueden medirse con precisión. También puede obtenerse esa información resolviendo ecuaciones apropiadas expresadas en forma de ecuaciones diferenciales, bien analíticamente o por medio de un ordenador.

En sucesivas secciones de este libro se considera un tipo idealizado de proceso llamado ***proceso de cuasiequilibrio (o cuasiestático)***. Un proceso de cuasiequilibrio es aquel que se desvía del equilibrio termodinámico en un modo infinitesimal. Todos los estados por los que el sistema pasa en un proceso de cuasiequilibrio pueden considerarse estados de equilibrio. Puesto que en los procesos reales son inevitables situaciones de no equilibrio, los sistemas de interés en ingeniería pueden sólo aproximarse a este tipo idealizado de procesos. Nuestro interés por el concepto de proceso de cuasiequilibrio se debe a las dos consideraciones siguientes. Primero, usando el concepto de procesos de cuasiequilibrio pueden formularse modelos termodinámicos simples que dan al menos información *cualitativa* sobre el comportamiento de los sistemas reales de interés. Esto es equivalente al uso de idealizaciones tales como la masa puntual o la polea sin rozamiento utilizados en mecánica con el objeto de simplificar el análisis. Segundo, el concepto de proceso de cuasiequilibrio es operativo para deducir las relaciones que existen entre las propiedades de los sistemas en equilibrio (Caps. 3, 6 y 11).

proceso de cuasiequilibrio

1.4 MEDIDA DE MASA, LONGITUD, TIEMPO Y FUERZA

Cuando se ejecutan cálculos en ingeniería es necesario ser cuidadosos con las *unidades* de las magnitudes físicas que aparecen. Una unidad es cualquier cantidad específica de una magnitud con la que cualquier otra cantidad del mismo tipo se mide por comparación. Por ejemplo, metros, centímetros, kilómetros, pies, pulgadas y millas son todas *unidades de longitud*. Segundos, minutos y horas son en cambio *unidades de tiempo*.

Como las magnitudes físicas están relacionadas por definiciones y leyes, un número relativamente pequeño de ellas basta para explicar y medir todas las demás. Estas pueden llamarse *magnitudes fundamentales*. Las otras pueden medirse en términos de las magnitudes fundamentales y se llaman *derivadas*. Por ejemplo, si la longitud y el tiempo se consideran fundamentales, la velocidad y el área serán derivadas. Dos conjuntos de magnitudes fundamentales suficientes para las aplicaciones en *mecánica* son (1) masa, longitud y tiempo y (2) fuerza, masa, longitud y tiempo. Cuando se consideran otros fenómenos físicos son necesarias nuevas magnitudes fundamentales. En el caso de la Termodinámica se incluye la temperatura. La intensidad eléctrica se incluye en el caso de aplicaciones relacionadas con la electricidad.

Al adoptar un conjunto de magnitudes fundamentales debe definirse una ***unidad básica*** para cada magnitud fundamental. Las unidades del resto de magnitudes se deducen entonces a partir de las unidades básicas. Ilustraremos estas ideas considerando brevemente dos sistemas de unidades, el Sistema Internacional (SI) y el Sistema Técnico Inglés.

unidad básica

1.4.1 UNIDADES SI

Consideraremos ahora el sistema de unidades llamado SI, que toma la masa, la longitud y el tiempo como magnitudes fundamentales y considera la fuerza como derivada. SI es la abreviatura de Sistema Internacional de unidades. Este es el aceptado legalmente en muchos países y gradualmente se va incorporando en otros países (por ej. E.U.A). Las convenciones del SI se publican y controlan de acuerdo con una organización internacional. Las ***unidades básicas SI*** para masa, longitud y tiempo se recogen en la Tabla 1.2 y se discuten en los párrafos siguientes.

unidades básicas SI

La unidad básica SI de longitud es el metro, m, definido como el recorrido que hace la luz en el vacío durante un intervalo de tiempo determinado. La unidad básica de tiempo

es el segundo, s. El segundo se define como la duración de 9.192.631.770 ciclos de la radiación asociada con una transición específica en el átomo de cesio.

La unidad básica SI de masa es el kilogramo, kg. Es igual a la masa de un cilindro de una aleación de platino–iridio que se conserva en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas cerca de París. Un duplicado que se conserva en la Oficina Nacional de Patrones de España, sirve como masa patrón para España. Centros similares existen en otros países. El kilogramo es la única unidad básica que se define todavía a partir de un objeto fabricado.

La unidad de fuerza SI, llamada newton, es una unidad derivada, definida en términos de las unidades básicas para la masa, la longitud y el tiempo. La segunda ley del movimiento de Newton establece que la fuerza neta que actúa sobre un cuerpo es proporcional al producto de la masa y de la aceleración, escrito $F \propto ma$. El newton se define de modo que la constante de proporcionalidad en la expresión sea igual a la unidad, es decir, la segunda ley de Newton se expresa como la igualdad

$$F = ma \tag{1.1}$$

El newton, N, es la fuerza necesaria para comunicar a la masa de un kilogramo la aceleración de un metro por segundo en cada segundo. Con la Ec. 1.1

$$1\ \text{N} = (1\ \text{kg})(1\ \text{m/s}^2) = 1\ \text{kg} \cdot \text{m/s}^2 \tag{1.2}$$

Por ejemplo... para ilustrar el uso de las unidades SI introducidas hasta aquí vamos a determinar el peso en newtons de un objeto cuya masa es 1000 kg, en un lugar de la superficie de la Tierra donde la aceleración debida a la gravedad es igual al valor *estándar* definido como 9,80665 m/s^2. Poniendo los valores en la Ec. 1.1

$$\begin{aligned} F &= ma \\ &= (1000\ \text{kg})(9{,}80665\ \text{m/s}^2) = 9806{,}65\ \text{kg} \cdot \text{m/s} \end{aligned}$$

Esta fuerza puede expresarse en newtons usando la Ec. 1.2 como un factor de conversión de unidades. Así

$$F = \left(9806{,}65\ \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{s^2}\right)\left|\frac{1\ \text{N}}{1(\ \text{kg}\cdot\text{m}/s^2)}\right| = 9806{,}65\ \text{N} \quad \blacktriangle$$

CRITERIO METODOLÓGICO

Obsérvese que en el cálculo anterior de la fuerza el factor de conversión de unidades se identifica por un par de líneas verticales. Usaremos este criterio a lo largo del texto para identificar conversiones de unidades.

Tabla 1.2 Unidades para masa, longitud, tiempo y fuerza

Magnitud	SI		Unidades inglesas	
	Unidad	Símbolo	Unidad	Símbolo
masa	kilogramo	kg	libra masa	lb
longitud	metro	m	pie	ft
tiempo	segundo	s	segundo	s
fuerza	newton (= 1kg m/s^2)	N	libra fuerza (= 32,1740 lb · ft/s^2)	lbf

Tabla 1.3 Prefijos de unidades SI

Factor	Prefijo	Símbolo	Factor	Prefijo	Símbolo
10^{12}	tera	T	10^{-2}	centi	c
10^{9}	giga	G	10^{-3}	mili	m
10^{6}	mega	M	10^{-6}	micro	μ
10^{3}	kilo	k	10^{-9}	nano	n
10^{2}	hecto	h	10^{-12}	pico	p

Recordemos que el *peso* de un cuerpo se refiere siempre a la fuerza de la gravedad. Cuando decimos que un cuerpo pesa una cierta cantidad, queremos decir que ésta es la fuerza con que el cuerpo es atraído por la Tierra o por otro cuerpo. El peso se calcula multiplicando la masa y la aceleración local debida a la gravedad. Así, el peso de un objeto puede variar porque la aceleración de la gravedad varía con el lugar, pero su masa permanece constante. ***Por ejemplo...*** si el objeto considerado previamente está en en un punto de la superficie de un planeta donde la aceleración de la gravedad es, por ejemplo, un décimo del valor usado en el cálculo anterior, la masa permanecerá igual pero el peso será un décimo del calculado antes. ▲

Las unidades SI para otras magnitudes físicas se expresan también en términos de las unidades fundamentales SI. Algunas de las unidades derivadas aparecen tan frecuentemente que tienen nombres y símbolos especiales, tales como el newton. Las unidades SI para las magnitudes pertinentes en Termodinámica se presentan al introducirlas en el texto. Ya que es necesario trabajar frecuentemente con valores extremadamente grandes o pequeños cuando se usa el sistema de unidades SI, se define un conjunto de prefijos que se presentan en la Tabla 1.3 para simplificar las cosas. Por ejemplo, km significa kilómetro. es decir 10^3 m.

1.4.2 UNIDADES TÉCNICAS INGLESAS

Aunque las unidades SI pretenden ser un patrón general a nivel mundial, por ahora hay sitios (por ejemplo muchos sectores del ámbito tecnológico en E.U.A.) que usan habitualmente otras unidades. Así, una gran parte del mercado de herramientas y máquinas industriales de dicho país y un gran conjunto de datos técnicos valiosos utilizan unidades distintas a las del sistema SI. Por ello, y todavía durante muchos años, los ingenieros de algunos países tendrán que trabajar con una diversidad de unidades.

En esta sección consideramos un sistema de unidades, llamado Sistema Técnico Inglés, que se usa comúnmente en países del ámbito anglosajón. Este sistema toma la masa, la longitud, el tiempo y la *fuerza* como magnitudes fundamentales. Las ***unidades básicas inglesas*** empleadas para éstas aparecen listadas en la Tabla 1.2 y se discuten en los siguientes párrafos. Las unidades inglesas para otras magnitudes utilizadas en Termodinámica se darán cuando se introduzcan en el texto.

unidades básicas inglesas

La unidad básica de longitud es el pie (foot), ft, definido en función del metro como

$$1 \text{ ft} = 0{,}3048 \text{ m} \tag{1.3}$$

La pulgada (inch), in., se define en términos del pie

$$12 \text{ in.} = 1 \text{ ft}$$

Una pulgada es igual a 2,54 cm. Aunque unidades tales como el minuto y la hora se usan a menudo en ingeniería es conveniente usar el segundo como unidad básica del Sistema Técnico Inglés para el tiempo.

La unidad básica del Sistema Técnico Inglés para la masa es la libra masa, lb, definida en términos del kilogramo como

$$1 \text{ lb} = 0{,}45359237 \text{ kg} \tag{1.4}$$

El símbolo lbm también puede usarse para representar la libra masa.

Una vez especificadas las unidades básicas para la masa, la longitud y el tiempo en el Sistema Técnico Inglés, la fuerza se considera como una magnitud secundaria y la unidad de la fuerza se define con la segunda ley de Newton dada por la Ec. 1.1. Desde este punto de vista la unidad inglesa para la fuerza, la libra fuerza, lbf, es la fuerza necesaria para acelerar una libra masa a 32,1740 ft/s^2, que es la aceleración estándar de la gravedad. Sustituyendo valores en la Ec. 1.1

$$1 \text{ lbf} = (1 \text{ lb})(32{,}1740 \text{ ft/s}^2) = 32{,}1740 \text{ lb·ft/s}^2 \tag{1.5}$$

La libra fuerza, lbf, no es igual a la libra masa, lb, introducida antes. Fuerza y masa son fundamentalmente diferentes y lo mismo sucede con sus unidades. El uso doble de la palabra "libra" puede ser confuso, por lo que hay que ser cuidadosos para evitar errores. ***Por ejemplo...*** para ver el uso de ambas unidades en un cálculo sencillo, determinemos el peso de un objeto cuya masa es 1000 lb en una localidad donde la aceleración local de la gravedad es 32,0 ft/s^2. Llevando valores a la Ec. 1.1 y con la Ec. 1.5 como factor de conversión de unidades

$$F = ma = (1000 \text{ lb}) \left(32{,}0 \frac{\text{ft}}{\text{s}^2}\right) \left| \frac{1 \text{ lbf}}{32{,}1740 \text{ lb} \cdot \text{ft/s}^2} \right| = 994{,}59 \text{ lbf}$$

Este cálculo muestra que la libra fuerza es una unidad de fuerza distinta de la libra masa como unidad de masa. ▲

La fuerza puede considerarse alternativamente como una magnitud fundamental con una unidad básica *independiente* de aquellas definidas para otras magnitudes fundamentales. Cuando masa, longitud, tiempo y fuerza se consideran *todas* como magnitudes fundamentales, es necesario introducir explícitamente la constante de proporcionalidad en la segunda ley de Newton, del modo siguiente:

$$F = \frac{1}{g_c} ma \tag{1.6}$$

donde g_c es una constante física fundamental que expresa la proporcionalidad entre la fuerza y el producto de la masa por la aceleración. Desde este punto de vista, la libra fuerza es la fuerza con la que 1 libra masa es atraída a la Tierra en una localidad donde la aceleración de la gravedad es el valor estándar, 32,1740 ft/s^2. La Ec. 1.6 será así

$$1 \text{ lbf} = \frac{(1 \text{ lb})(32{,}1740 \text{ ft/s}^2)}{g_c}$$

por tanto

$$g_c = 32{,}1740 \frac{\text{lb} \cdot \text{ft}}{\text{lbf} \cdot \text{s}^2} \tag{1.7}$$

En este sistema de unidades la constante de proporcionalidad en la segunda ley de Newton tiene un valor numérico diferente de la unidad además de dimensiones.

Que la fuerza se considere magnitud fundamental o derivada es estrictamente cuestión de enfoque. Quienes prefieran considerar la fuerza, la masa, la longitud y el tiempo como fundamentales deberán mostrar g_c explícitamente en la segunda ley de Newton, y en todas las expresiones que se derivan de ella, y usar el valor de g_c dado por la Ec. 1.7. Por el contrario, si se considera la fuerza como derivada, la segunda ley de Newton se escribirá como la Ec. 1.1. La ecuación 1.5 se empleará entonces como un factor de conversión de unidades que relaciona la libra fuerza con la libra masa, el pie y el segundo exactamente de la misma forma que la Ec. 1.2 se utiliza como factor de conversión que relaciona el newton con el kilogramo, el metro y el segundo. El enfoque que seguiremos en el libro es emplear la Ec. 1.5 como un factor de conversión de unidades. La constante g_c no se incluirá de manera explícita en las ecuaciones utilizadas.

CRITERIO METODOLÓGICO

1.5 DOS PROPIEDADES MENSURABLES: VOLUMEN ESPECÍFICO Y PRESIÓN

Tres propiedades intensivas particularmente importantes en Termodinámica son el volumen específico, la presión y la temperatura. En esta sección consideraremos el volumen específico y la presión. La temperatura se estudia en la Sec. 1.6.

1.5.1 VOLUMEN ESPECÍFICO

Desde una perspectiva macroscópica, la descripción de la materia se simplifica considerándola distribuida de modo continuo a lo largo de una región. La validez de esta idealización, conocida como hipótesis *del continuo,* se deduce del hecho de que para un conjunto muy elevado de fenómenos de interés en ingeniería la descripción resultante del comportamiento de la materia está de acuerdo con los datos medidos.

Cuando las sustancias pueden ser tratadas como continuas es posible hablar de sus propiedades termodinámicas intensivas "en un punto". Así, en cualquier instante la densidad ρ en un punto se define como

$$\rho = \lim_{V \to V'} \left(\frac{m}{V} \right) \tag{1.8}$$

donde V' es el menor volumen para el que existe un valor definido del cociente. El volumen V' contiene suficientes partículas para que los promedios estadísticos sean significativos. Este es el volumen más pequeño para el que la materia puede considerarse como un continuo y normalmente es suficientemente pequeño como para que pueda considerarse un "punto." Con la densidad definida por la Ec. 1.8, ésta puede describirse matemáticamente como una función continua de la posición y del tiempo.

La densidad, o masa local por unidad de volumen, es una propiedad intensiva que puede variar de un punto a otro dentro de un sistema. Así, la masa asociada con un volumen particular V queda determinada, en principio, por la integración

$$m = \int_V \rho \, dV \tag{1.9}$$

y *no* simplemente como el producto de la densidad por el volumen.

volumen específico

El ***volumen específico***, v, se define como el recíproco de la densidad, $v = 1/\rho$. Es decir, volumen por unidad de masa. Como la densidad, el volumen específico es una propiedad intensiva que puede variar de un punto a otro. Las unidades SI para la densidad y el volumen específico son kg/m^3 y m^3/kg, respectivamente. Sin embargo, a menudo también se expresan, respectivamente, como g/cm^3 y cm^3/g. Las unidades inglesas usadas para la densidad y el volumen específico en este texto son lb/ft^3 y ft^3/lb, respectivamente.

base molar

En ciertos casos es conveniente expresar las propiedades sobre base molar en lugar de referirlas a la unidad de masa. La cantidad de sustancia puede darse en ***base molar***, en términos de kilomol (kmol) o de libra-mol (lbmol), según convenga. El número de kilomoles de una sustancia, n, se obtiene dividiendo la masa, m, en kilogramos (o libras) por la masa molecular, M, en kg/kmol (o lb/lbmol)

$$n = \frac{m}{M} \tag{1.10}$$

La Tabla A-1 proporciona la masa molecular para diversas sustancias.

Para indicar que una propiedad está en base molar colocamos una barra sobre el símbolo. Así, $\bar{v}$ significa el volumen por kmol o lbmol. En este texto las unidades utilizadas para $\bar{v}$ son m^3/kmol y ft^3/lbmol. De la Ec. 1.10 se deduce que la relación entre $\bar{v}$ y v es

$$\bar{v} = Mv \tag{1.11}$$

donde M es la masa molecular en kg/kmol o lb/lbmol, según convenga.

1.5.2 PRESIÓN

A continuación introduciremos el concepto de presión desde el punto de vista continuo. Comencemos considerando una área pequeña A que contiene un punto de un fluido en reposo. En un lado del área el fluido ejerce una fuerza compresiva sobre ella que es normal a dicha área, F_{normal}. Una fuerza igual pero de sentido opuesto se ejerce por el fluido sobre la otra cara del área. Para un fluido en reposo no hay otras fuerzas que las mencionadas actuando sobre el área. La

presión

presión p en el punto especificado queda definida como el límite

$$p = \lim_{A \to A'} \left(\frac{F_{\text{normal}}}{A} \right) \tag{1.12}$$

donde A′ es el área en el "punto" definida con el mismo significado que el utilizado en la definición de densidad.

Si el área A′ recibe nuevas orientaciones por giro en torno al punto dado, y se calcula la presión para cada nueva orientación, resultará que la presión en el punto es la misma en todas las direcciones *mientras el fluido permanezca en reposo.* Esto es una consecuencia del equilibrio de las fuerzas que actúan sobre un elemento de volumen en torno al punto. Sin embargo, la presión puede variar de un punto a otro dentro de un fluido en reposo; ejem-

plos de ello son la variación de la presión atmosférica con la elevación y la variación de la presión con la profundidad en océanos, lagos y otros volúmenes de agua.

Consideremos ahora un fluido en movimiento. En este caso la fuerza ejercida sobre un área que contiene un punto del fluido puede descomponerse en tres componentes perpendiculares entre sí: una normal al área y dos en el plano del área. Cuando hablamos de un área unidad, la componente normal al área se llama *esfuerzo normal* y las dos componentes en el plano del área se denominan *esfuerzos cortantes*. Las magnitudes de los esfuerzos varían generalmente con la orientación del área. El estado del esfuerzo en un fluido en movimiento es un aspecto tratado usualmente, de manera extensa, en la *Mecánica de fluidos*. La desviación del esfuerzo normal respecto de la presión, esfuerzo normal que existiría si el fluido estuviera en reposo, es en general muy pequeña. En este libro consideramos que el esfuerzo normal en un punto es igual a la presión en dicho punto. Esta consideración lleva a resultados de precisión aceptable para las aplicaciones estudiadas.

UNIDADES DE PRESIÓN

La unidad SI para la presión y el esfuerzo es el pascal.

$$1 \text{ pascal} = 1 \text{ N/m}^2$$

Sin embargo, en este texto es conveniente trabajar con múltiplos del pascal: el kilopascal, el bar y el megapascal.

$$1 \text{ kPa} = 10^3 \text{ N/m}^2$$
$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2$$
$$1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ N/m}^2$$

Las unidades comúnmente usadas en el Sistema Inglés para la presión y el esfuerzo son la libra fuerza por pie cuadrado, lbf/ft^2, y la libra fuerza por pulgada cuadrada, lbf/in^2. Aunque la presión atmosférica varía con el lugar sobre la superficie terrestre, se puede definir un valor estándar de referencia y usarlo para expresar otras presiones.

$$1 \text{ atmósfera estándar (atm)} = \begin{cases} 1{,}01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \\ 14{,}696 \text{ lbf/in.}^2 \end{cases}$$

La presión presentada arriba se llama ***presión absoluta***. A lo largo de este libro el término presión se refiere a la presión absoluta salvo que específicamente se señale otra cosa. Aunque la presión absoluta es la que debe ser utilizada en las relaciones termodinámicas, los dispositivos medidores de presión indican, a menudo, la *diferencia* entre la presión absoluta en un sistema y la presión absoluta de la atmósfera que actúa en el exterior del equipo de medida. La magnitud de la diferencia se llama ***presión manométrica*** o ***presión de vacío***. El término presión manométrica se aplica cuando la presión del sistema es mayor que la presión local atmosférica, p_{atm}.

presión absoluta

presión manométrica
presión de vacío

$$p(\text{manométrica}) = p(\textit{absoluta}) - p_{\text{atm}}(\textit{absoluta}) \tag{1.13}$$

Cuando la presión atmosférica local es mayor que la presión en el sistema, se utiliza el término presión de vacío.

$$p(\text{de vacío}) = p_{\text{atm}}(\text{absoluta}) - p(\text{absoluta}) \tag{1.14}$$

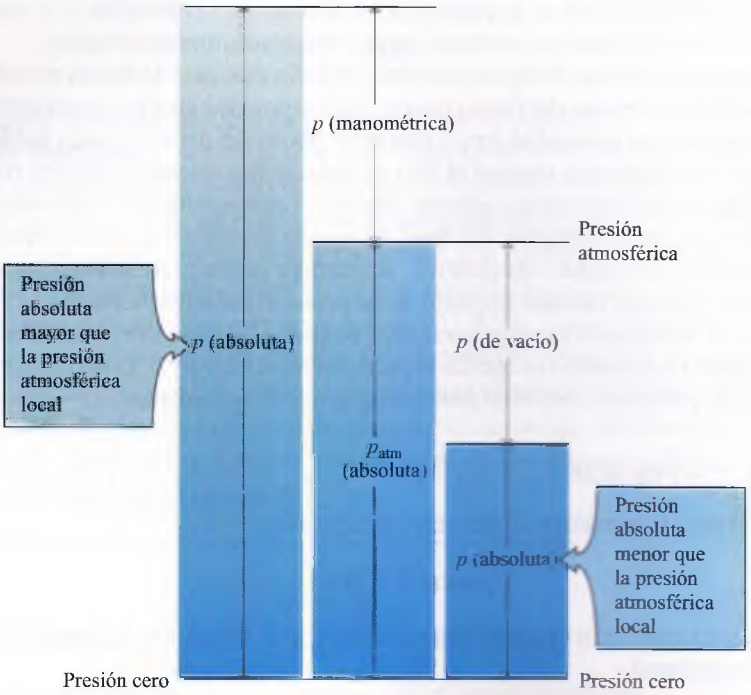


Figura 1.5 Relaciones entre las presiones absoluta, atmosférica, manométrica y de vacío.

En la Fig. 1.5 se recogen las relaciones entre las diferentes formas de expresar las medidas de presión. Trabajando con el Sistema Técnico Inglés se usan a menudo las letras a y g para distinguir entre las presiones absoluta y manométrica. Por ejemplo, las presiones absoluta y manométrica en libras fuerza por pulgada cuadrada se designan como psia y psig, respectivamente.

MEDIDA DE LA PRESIÓN

El manómetro y el tubo de Bourdon son dos de los dispositivos usados frecuentemente para medir presiones. Los manómetros miden diferencias de presión en términos de la longitud de una columna de un líquido como agua, mercurio o aceite. El manómetro mostrado en la

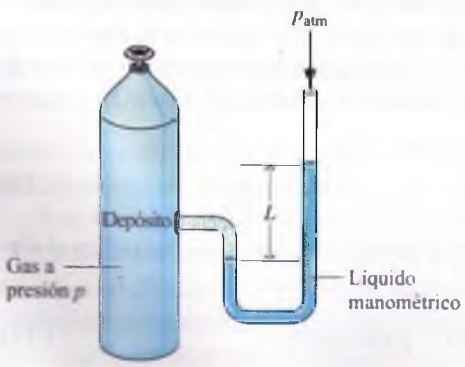


Figura 1.6 Medida de la presión mediante un manómetro.

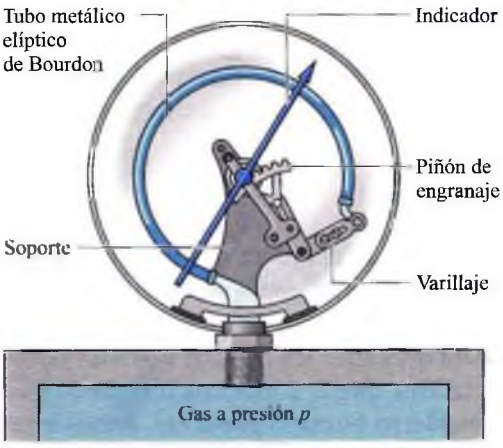


Figura 1.7 Medida de la presión mediante un tubo de Bourdon.

Fig. 1.6 tiene un extremo abierto a la atmósfera y el otro unido al recipiente cerrado que contiene un gas a presión uniforme. La diferencia entre la presión del gas y la de la atmósfera es

$$p - p_{\text{atm}} = \rho g L \tag{1.15}$$

donde ρ es la densidad del líquido manométrico, g es la aceleración de la gravedad y L es la diferencia entre los niveles del líquido. Para columnas pequeñas de líquido, ρ y g pueden tomarse constantes. Como consecuencia de esta proporcionalidad, entre la diferencia de presión y la longitud del fluido en el manómetro, las presiones se expresan a menudo en términos de milímetros de mercurio, pulgadas de agua, u otras similares. Se deja como ejercicio obtener la Ec. 1.15 usando para ello un balance elemental de fuerzas.

La Fig. 1.7 muestra un tubo de Bourdon. Este manómetro es un tubo curvado que tiene una sección elíptica y con un extremo conectado a la zona donde quiere medirse la presión mientras que el otro extremo se conecta a una aguja indicadora mediante un mecanismo. Cuando el fluido bajo presión llena el tubo, la sección elíptica tiende a hacerse circular tensando el tubo. Este movimiento es transmitido por el mecanismo a la aguja. Puede determinarse una escala graduada si se calibra la deflexión de la aguja para presiones conocidas. Con esto cualquier presión a medir puede leerse en las unidades deseadas. Debido a esta construcción, el tubo de Bourdon mide la presión relativa a la presión del entorno que rodea al instrumento. Por tanto, la lectura cero de la escala corresponde a la situación en la que el interior y el exterior del tubo están a la misma presión.

La presión puede medirse también por otro medios. Un tipo importante de sensores utiliza el efecto *piezoeléctrico:* Cuando ciertos materiales sólidos se deforman se genera una carga en su interior. La relación estímulo mecánico/respuesta eléctrica suministra la base para la



Figura 1.8 Sensor de presión con adquisición de datos automatizada.

medida de la presión y también para las medidas de fuerza y desplazamiento. Otro tipo importante de sensor emplea un diafragma que se deflecta cuando se le aplica una fuerza, alterando así una inductancia, una resistencia o una capacitancia. La figura 1.8 muestra un sensor de presión piezoeléctrico conectado a un sistema automático de adquisición de datos.

1.6 MEDIDA DE LA TEMPERATURA

En esta sección se estudia la propiedad intensiva temperatura junto con los medios para medirla. Como la fuerza, el concepto de temperatura se origina con la percepción de nuestros sentidos. Dicho concepto se basa en la noción de "calor" o "frío" que transmite un cuerpo. Utilizamos nuestro sentido del tacto para distinguir los cuerpos calientes de los fríos ordenándolos y decidiendo que 1 es más caliente que 2, 2 más caliente que 3, y así sucesivamente. Sin embargo, por sensible que el cuerpo humano pueda ser, somos incapaces de medir con precisión esta cualidad. Es decir, deben diseñarse termómetros y escalas de temperatura para poder medirla.

1.6.1 EQUILIBRIO TÉRMICO

Del mismo modo que sucede con la masa, la longitud y el tiempo, resulta difícil dar una definición para la temperatura usando conceptos que estén definidos independientemente o aceptados como fundamento de la definición. Sin embargo, es posible llegar a entender la idea de *igualdad* de temperaturas usando el hecho de que cuando la temperatura de un cuerpo cambia, otras propiedades lo hacen también.

Para ilustrar esto consideremos dos bloques de cobre y supongamos que nuestros sentidos nos dicen que uno está más caliente que otro. Si los bloques se ponen en contacto y se aíslan de su entorno, interaccionan de una forma que puede describirse como una ***interacción térmica (calor)***. Durante esta interacción se observará que el volumen del bloque más cálido disminuye algo con el tiempo mientras que el volumen del bloque más frío aumenta. Después no se observarán cambios adicionales de volumen y los bloques producirán una sensación igualmente cálida (o fría). De modo similar, observaremos que la resistencia eléctrica del bloque más caliente disminuye con el tiempo y que la del bloque más frío aumenta; al final las resistencias eléctricas también resultarán constantes. Cuando todos los cambios de estas propiedades observables cesen, la interacción habrá concluido. Diremos entonces que los dos bloques están en ***equilibrio térmico***. Consideraciones como las anteriores nos llevan a inferir que los bloques tienen una propiedad física que determina cuándo están en equilibrio térmico. Esta propiedad se llama ***temperatura***, y puede postularse que cuando dos bloques están en equilibrio térmico sus temperaturas son iguales.

interacción térmica (calor)

equilibrio térmico
temperatura

La *velocidad* a la que los bloques se aproximan al equilibrio térmico conjuntamente puede reducirse separándolos con una capa delgada de poliestireno, lana de roca, corcho u otro material aislante. Aunque la velocidad de aproximación al equilibrio puede reducirse, ningún material real puede evitar que los bloques interaccionen hasta alcanzar la misma temperatura. Sin embargo, por extrapolación de la experiencia, puede imaginarse un aislante *ideal* tal que evitase la interacción térmica entre ellos. Tal aislante ideal recibe el nombre de *pared adiabática*. Cuando un sistema encerrado por una pared adiabática sigue un proceso, tal proceso es un ***proceso adiabático***. Un proceso a temperatura constante es un ***proceso isotermo***. Un proceso adiabático no es necesariamente un proceso isotermo, ni un proceso isotermo es necesariamente adiabático.

proceso adiabático
proceso isotermo

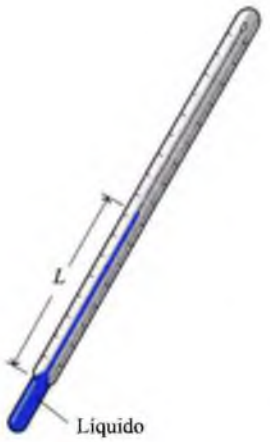


Figura 1.9 Termómetro de bulbo, de líquido.

1.6.2 TERMÓMETROS

La experiencia muestra que cuando dos cuerpos están en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí. Esta afirmación, llamada a menudo ***principio cero de la Termodinámica,*** se acepta tácitamente en cada una de las medidas de la temperatura. Así, si queremos conocer si dos cuerpos están a igual temperatura, no es necesario ponerlos en contacto y ver si alguna propiedad observable cambia con el tiempo como hemos descrito previamente. Basta únicamente ver si están individualmente en equilibrio térmico con un tercer cuerpo. El tercer cuerpo será, en general, un *termómetro.*

principio cero de la Termodinámica

Cualquier cuerpo puede utilizarse como termómetro si tiene al menos una propiedad medible que cambia cuando su temperatura cambia. Tal propiedad se denomina ***propiedad termométrica.*** En particular, cualquier sustancia que muestre cambios en propiedades termométricas se denomina sustancia *termométrica.*

propiedad termométrica

Un dispositivo familiar para la medida de temperaturas es el termómetro de bulbo representado en la Fig. 1.9, que consiste en un tubo capilar de vidrio conectado a un bulbo que contiene un líquido como mercurio o alcohol, y está sellado en el otro extremo. El espacio por encima del líquido está ocupado por el vapor del líquido o un gas inerte. Cuando la temperatura aumenta, el líquido expande su volumen y asciende por el capilar. La longitud L del líquido en el capilar depende de la temperatura. De acuerdo con lo anterior el líquido es la sustancia termométrica y L es la propiedad termométrica. Aunque este tipo de termómetro se utiliza comúnmente para medidas ordinarias de temperatura, no está indicado para los casos en que se requiera una gran exactitud.

El termómetro de gas mostrado en la Fig. 1.10 es tan excepcional en términos de precisión y exactitud que ha sido adoptado internacionalmente como el instrumento estándar para calibrar otros termómetros. La sustancia termométrica es el gas (habitualmente hidrógeno o helio) y la propiedad termométrica es la presión ejercida por el gas. Como se muestra en la figura, el gas está contenido en un bulbo y la presión que ejerce se mide mediante un manómetro de mercurio de tubo abierto. Cuando la temperatura sube, el gas se expande, empujando al mercurio hacia arriba por el tubo abierto. El gas se mantiene a volumen constante modificando la posición del reservorio. El termómetro de gas es utilizado como un estándar generalizado por las oficinas de estándares y los laboratorios de investigación. Sin embargo, como los termómetros de gas requieren aparatos complejos y son dispositivos grandes y con respuesta lenta que exigen procedimientos experimentales

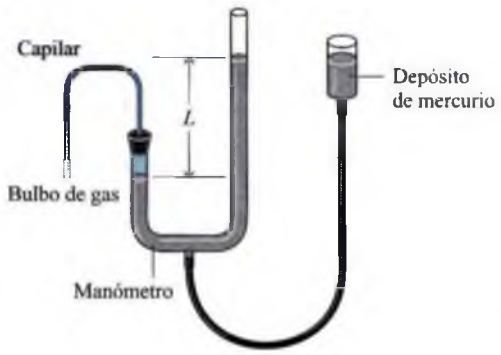


Figura 1.10 Termómetro de gas a volumen constante.

complicados, para la mayor parte de las medidas de temperatura se utilizan termómetros de mayor rapidez de respuesta y menor tamaño que son calibrados (directa o indirectamente) con los termómetros de gas.

OTROS SENSORES DE TEMPERATURA

Los sensores conocidos como *termopares* se basan en el principio por el que cuando dos metales distintos se ponen en contacto aparece una fuerza electromotriz (fem) que es, básicamente, una función de la temperatura existente en la conexión. En ciertos termopares, un alambre del termopar es platino de una pureza especificada y el otro es una aleación de platino y rodio. Los termopares utilizan también cobre y constantan (una aleación de cobre y níquel), hierro y constantan, así como otros diferentes pares de materiales. Los sensores con resistencia eléctrica forman otro conjunto importante de dispositivos para medir la temperatura. Estos sensores se basan en el hecho de que la resistencia eléctrica de varios materiales cambia con la temperatura en una forma predecible. Los materiales utilizados con este objetivo son normalmente conductores (tales como el platino, el níquel o el cobre) o semiconductores. Los dispositivos que utilizan conductores se denominan *detectores de termorresistencia* y los de tipo semiconductor se llaman *termistores*. Otro conjunto de instrumentos para medir la temperatura es sensible a la radiación. Estos instrumentos se conocen como *pirómetros de radiación* y *pirómetros ópticos*. Este tipo de termómetro difiere de los considerados previamente en que no entra en contacto con el cuerpo cuya temperatura quiere determinarse, lo que representa una ventaja cuando hay que trabajar con objetos móviles o cuerpos a temperaturas muy elevadas. Todos los sensores de temperatura mencionados pueden emplearse en combinación con un sistema automatizado de adquisición de datos.

1.6.3 LA ESCALA DE TEMPERATURA DE GAS Y LA ESCALA KELVIN

Las escalas de temperatura se definen mediante valores numéricos asignados a los *puntos fijos estándar*. Por acuerdo internacional un punto fijo estándar, fácilmente reproducible, es el ***punto triple*** *del agua* que corresponde al estado de equilibrio entre vapor, hielo y agua líquida (Sec. 3.2). Resulta conveniente asignar a la temperatura de este punto fijo el valor 273,16 kelvin, en forma abreviada 273,16 K. Con esta elección el intervalo de temperatura entre el *punto de hielo*[1] (273,15 K) y el *punto de vapor*[2] es igual a 100 K y de este modo coin-

punto triple

[1] Estado de equilibrio entre el hielo y el aire saturado de vapor de agua a la presión de 1 atm.
[2] Estado de equilibrio entre vapor de agua y agua líquida a la presión de 1 atm.

cide con el intervalo de la escala Celsius que se comenta en la Sec. 1.6.4, y al que se le asignan 100 grados Celsius. El kelvin es la unidad base SI para la temperatura.

ESCALA DE GAS

Resulta instructivo considerar cómo asociamos valores numéricos a los niveles de temperatura mediante el termómetro de gas introducido en la Sec. 1.6.2. Sea p la presión en un termómetro de gas de volumen constante en equilibrio térmico con un baño. Puede asignarse un valor a la temperatura del baño en forma muy simple mediante una relación lineal

$$T = \alpha p \tag{1.16}$$

donde α es una constante arbitraria. La relación lineal es una elección arbitraria, pudiendo establecerse otras relaciones para la correspondencia entre la presión y la temperatura.

El valor α puede determinarse introduciendo el termómetro en otro baño mantenido en el punto triple del agua y midiendo la presión, p_{pt}, del gas confinado a la temperatura del punto triple. Sustituyendo los valores en la Ec. 1.16 y despejando α

$$\alpha = \frac{273{,}16}{p_{pt}}$$

La temperatura del baño original, a la que la presión del gas confinado es p, es entonces

$$T = 273{,}16 \left(\frac{p}{p_{pt}} \right) \tag{1.17}$$

Sin embargo, puesto que los valores de ambas presiones, p y p_{pt}, dependen *parcialmente* de la cantidad de gas en el bulbo, el valor asignado por la Ec. 1.17 para la temperatura del baño varía con la cantidad de gas en el termómetro. Esta dificultad se supera en un termómetro de precisión repitiendo las medidas (en el baño original y en el baño de referencia) varias veces con menos gas en el bulbo para cada una de las medidas sucesivas. Para cada operación se calcula la relación p/p_{pt} a partir de la Ec. 1.17 y se representa frente a la correspondiente presión de referencia p_{pt} del gas a la temperatura del punto triple. Cuando se han dibujado varios de estos puntos, la curva resultante se extrapola a la ordenada en la que $p_{pt} = 0$. Esto aparece ilustrado en la Fig. 1.11 para termómetros de volumen constante

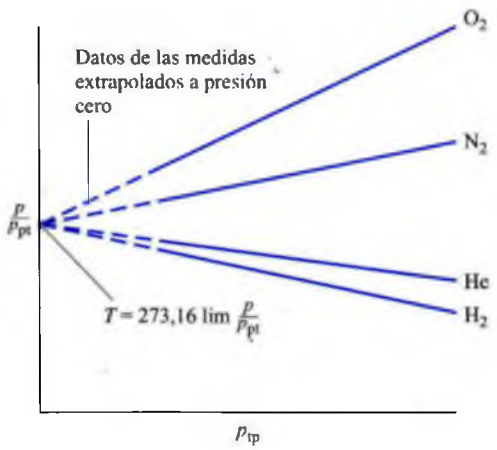


Figura 1.11 Lecturas de termómetros de gas de volumen constante para un valor fijo de la temperatura. frente a p_{pt}, utilizando distintos gases.

con un conjunto de gases distintos. El análisis de la figura muestra un resultado importante. Para cada valor de la presión de referencia distinto de cero, el valor p/p_{pt} depende del gas empleado en el termómetro. Sin embargo, así como disminuye la presión, los valores p/p_{pt} del termómetro con diferentes gases se van aproximando, y en el límite, cuando la presión tiende a cero, *se obtiene el mismo valor de* p/p_{pt} *para todos los gases.* Apoyándonos en este resultado general, la escala de temperatura de gas se define mediante la relación

$$T = 273{,}16 \lim \frac{p}{p_{pt}} \tag{1.18}$$

donde "lim" quiere decir que tanto p como p_{pt} tienden a cero. Resulta claro que la determinación de temperaturas por este método requiere cuidado extraordinario y procedimientos experimentales muy elaborados.

Aunque la escala de temperaturas de la Ec. 1.18 es independiente de las propiedades del gas utilizado, todavía depende de las propiedades de los gases en general. En función de esto, la medida de bajas temperaturas requiere un gas que no condense a dichas temperaturas, y esto impone un límite en el rango de temperaturas que pueden medirse con un termómetro de gas. La temperatura más baja que puede ser medida con un instrumento así es del orden de 1 K, obtenida con helio. A altas temperaturas los gases se disocian, y por tanto estas temperaturas no pueden ser determinadas mediante un termómetro de gas. Deberán emplearse otros métodos empíricos que utilizan ciertas propiedades de otras sustancias que pueden ser empleadas para medir temperaturas en rangos donde el termómetro de gas resulta inadecuado. Una discusión más amplia puede verse en la Sec. 5.5.

ESCALA KELVIN

escala Kelvin

A la vista de estas limitaciones es deseable tener un medio para asignar valores de temperaturas que no dependan en ninguna medida de las propiedades de una sustancia particular o de un tipo de sustancias. Una escala así se denomina escala *termodinámica* de temperaturas. La ***escala Kelvin*** es una escala termodinámica absoluta de temperaturas que proporciona una definición continua de la temperatura, válida sobre todos los rangos de ésta. Las medidas empíricas de temperatura, con diferentes termómetros, pueden relacionarse con la escala Kelvin. Para desarrollar dicha escala es necesario usar el principio de conservación de la energía y el segundo principio de la Termodinámica. Por tanto, la explicación detallada se pospone a la Sec. 5.5 después de que se hayan introducido dichos principios. Sin embargo, señalaremos aquí que la escala Kelvin tiene un cero en 0 K y las temperaturas inferiores a ésta no están definidas.

Puede demostrarse que la escala de gas y la escala Kelvin son *idénticas* en el rango de temperaturas en el que puede utilizarse el termómetro de gas. Por esta razón podemos escribir K después de una temperatura determinada por medio de la Ec. 1.18. En función de esto y hasta que el concepto de temperatura sea revisado con más detalle en el Cap. 5, consideraremos que todas las temperaturas empleadas hasta ese momento están de acuerdo con los valores dados por el termómetro de gas de volumen constante.

1.6.4 LAS ESCALAS CELSIUS, RANKINE Y FAHRENHEIT

escala Celsius

La ***escala Celsius*** *de temperaturas* (también llamada escala centígrada) utiliza la unidad grado Celsius (°C), que tiene la misma magnitud que el kelvin. Así, las *diferencias* de temperaturas son

idénticas en ambas escalas. Sin embargo, el punto cero de la escala Celsius coincide con 273,15 K, como se ve en la siguiente relación entre la temperatura Celsius y la temperatura Kelvin:

$$T(°C) = T(K) - 273{,}15 \tag{1.19}$$

De aquí se deduce que el punto triple del agua en la escala Celsius es 0,01°C y que 0 K corresponde a −273,15°C.

La escala Celsius se define de modo que la temperatura del *punto de hielo*, 273,15 K, sea 0,00°C, y que la temperatura del *punto de vapor*, 373,15 K, sea 100,00°C. Según esto, hay 100 grados Celsius en el intervalo de 100 Kelvin, una correspondencia que es consecuencia de la selección del valor 273,16 K para la temperatura del punto triple. Obsérvese que, puesto que las temperaturas de los puntos de hielo y de vapor son valores experimentales sometidos a revisión en función de determinaciones más precisas, la única temperatura Celsius que es fija *por definición* es la del punto triple del agua.

Otras dos escalas de temperaturas son de uso común en ingeniería en los E.U.A. Por definición, la ***escala Rankine***, cuya unidad es el grado rankine (°R), es proporcional a la temperatura Kelvin según *escala Rankine*

$$T(°R) = 1{,}8\ T(K) \tag{1.20}$$

Como evidencia la Ec. 1.20, la escala Rankine es también una escala termodinámica absoluta con un cero absoluto que coincide con el cero absoluto de la escala Kelvin. En las relaciones termodinámicas la temperatura está siempre en términos de la escala Kelvin o Rankine salvo que se establezca otro criterio específicamente.

En la ***escala Fahrenheit*** se utiliza un grado del mismo tamaño que el de la escala Rankine, pero el punto cero está desplazado de acuerdo con la expresión *escala Fahrenheit*

$$T(°F) = T(°R) - 459{,}67 \tag{1.21}$$

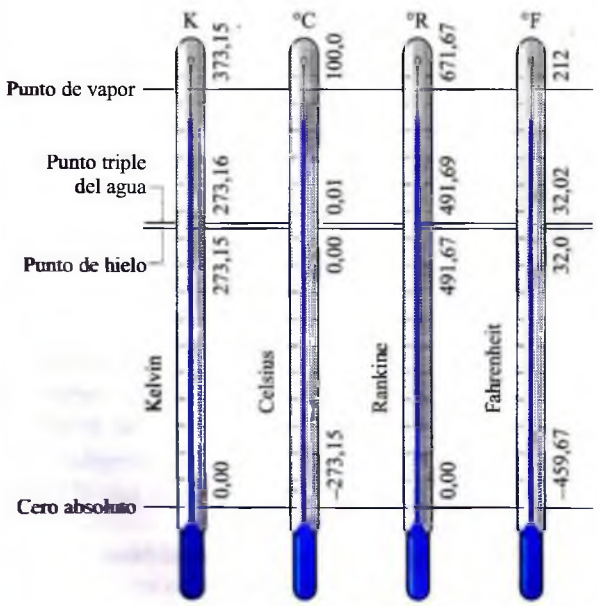


Figura 1.12 Comparación de las escalas de temperatura.

Sustituyendo las Ecs. 1.19 y 1.20 en la Ec. 1.21 se deduce que

$$T(°F) = 1{,}8\,T(°C) + 32 \tag{1.22}$$

Esta ecuación muestra que la temperatura Fahrenheit del punto de hielo (0°C) es 32°F y la del punto de vapor (100°C) es 212°F. Los 100 grados Celsius o Kelvin entre el punto de hielo y el punto de vapor corresponden a 180 grados Fahrenheit o Rankine, como se ve en la Fig. 1.12, donde se comparan las escalas Kelvin, Celsius, Rankine y Fahrenheit.

CRITERIO METODOLÓGICO

Finalmente, al hacer cálculos en ingeniería es frecuente redondear los últimos números en las Ecs. 1.19 y 1.21 a 273 y 460, respectivamente. Esto se hará frecuentemente a lo largo del texto.

1.7 DISEÑO Y ANÁLISIS EN INGENIERÍA

Una importante función en ingeniería es diseñar y analizar aquello que pretende atender necesidades del ser humano. En esta sección consideraremos el diseño y el análisis junto con los recursos sistemáticos para desarrollarlos.

1.7.1 DISEÑO

El diseño en ingeniería es un proceso de toma de decisiones en el que se aplican, habitualmente de forma iterativa, principios tomados de la ingeniería y de otros campos como la economía y la matemática, para definir un sistema, un componente del mismo o un proceso. Entre los elementos fundamentales del diseño tenemos la definición de objetivos, la síntesis, el análisis, la construcción, la verificación y la evaluación. Cada proceso de diseño está, con frecuencia, sometido a ***restricciones*** relacionadas con la economía, la seguridad, el impactos ambiental y otras.

restricciones del diseño

Un proyecto de diseño surge habitualmente de la constatación de una necesidad o una oportunidad que está asumida sólo en parte. Así, antes de buscar soluciones es importante definir los objetivos del diseño. Las primeras etapas en el diseño en ingeniería incluyen la concreción de especificaciones cuantitativas sobre el funcionamiento y la identificación de alternativas *realizables* en el diseño capaces de atender dichas especificaciones. Entre las alternativas realizables hay, a menudo, una o más que son las "mejores" de acuerdo con determinados criterios: el menor coste, la mayor eficiencia, el tamaño más pequeño, el peso más ligero, etc. Otros factores importantes para la elección de un diseño final son la fiabilidad, la posibilidad de manufactura y mantenimiento y las consideraciones sobre comercialización. En función de todo ello debe establecerse una solución de compromiso entre los criterios que compiten, pudiendo aparecer soluciones alternativas del diseño que sean muy similares.[3]

1.7.2 ANÁLISIS

El diseño requiere síntesis: selección y conexión de los componentes para organizar un todo coordinado. Sin embargo, como cada componente individual puede variar en tamaño, funcionamiento, coste, etc., es necesario en general someter cada uno de ellos a un estudio o análisis antes de poder hacer una selección definitiva. ***Por ejemplo...*** un diseño para protección contra incendios puede incluir una red de tuberías por el techo

[3] Para un análisis más completo, véase A. Bejan, G. Tsatsaronis y M. J. Moran, *Thermal Design and Optimization*, John Wiley & Sons, New York. 1996, Chap. 1.

combinadas con un conjunto de aspersores. Una vez determinada la configuración del conjunto, será necesario un análisis técnico detallado para especificar el número y tamaño de los aspersores y el conexionado de tubos y su diámetro en las diversas ramas de la red. El análisis debe también orientarse de modo que asegure que todos los componentes forman un conjunto que funcione sin dificultad, a la par que se cubren las condiciones de coste y los estándares y normativas vigentes. ▲

Los ingenieros realizan distintos tipos de análisis frecuentemente, ya sea de forma explícita, como parte de un proceso de diseño, o por otra razón. Los análisis sobre sistemas como los estudiados en este libro utilizan, directa o indirectamente, una o más de tres leyes básicas. Estas leyes, que son independientes del tipo de sustancia o sustancias consideradas, son

- el principio de conservación de la masa
- el principio de conservación de la energía
- el segundo principio de la Termodinámica

Además, resultan necesarias con frecuencia las relaciones entre las propiedades de la sustancia o sustancias consideradas (Caps. 3, 6, 11-14). También pueden tener importancia la segunda ley de Newton para el movimiento (Caps. 1, 2 y 9) y relaciones como el modelo de conducción de Fourier (Cap. 2) o principios de ingeniería económica (Cap. 7).

La primera etapa en un análisis termodinámico es la definición del sistema y la identificación de las interacciones significativas con el entorno. La atención se dirige, a continuación, a las leyes y relaciones físicas aplicables que permiten describir el comportamiento del sistema en términos de un ***modelo ingenieril***. El objetivo de este modelo es obtener una representación del comportamiento del sistema que sea suficientemente fiel en función de los objetivos del análisis, aunque sean ignorados muchos aspectos de los que presenta el sistema en la realidad. Por ejemplo, en Mecánica se usan a menudo idealizaciones tales como masas puntuales, poleas sin rozamiento o esferas rígidas para simplificar el análisis y llegar a un modelo que se pueda trabajar. Seleccionar un determinado modelo precisa experiencia y es una parte del *arte* de la ingeniería.

modelo ingenieril

El análisis ingenieril es más efectivo cuando se hace de manera sistemática. Este aspecto se considera a continuación.

1.7.3 METODOLOGÍA PARA RESOLVER PROBLEMAS DE TERMODINÁMICA

Un objetivo fundamental de este texto es ayudar a comprender cómo se resuelven los problemas de ingeniería que incluyan principios termodinámicos. Con este objeto se suministran numerosos ejemplos resueltos además de los problemas propuestos al final de cada capítulo. Es muy importante que el estudiante analice los ejemplos y resuelva problemas, ya que el dominio de los conceptos fundamentales sólo se alcanza a través de la práctica.

Es importante desarrollar un procedimiento sistemático que permita mejorar los resultados y gratifique los esfuerzos realizados. El estudiante debe pensar cuidadosamente sus soluciones, evitando la tentación de atacar los problemas *por un atajo* seleccionando alguna ecuación aparentemente apropiada, sustituyendo en ella los valores y obteniendo rápidamente un resultado con la calculadora. Un planteamiento "fortuito" de solución de los problemas como el descrito puede llevar a dificultades cuando los problemas se vayan complicando. Por tanto recomendamos muy insistentemente que las soluciones de los problemas se organicen utilizando los siguientes cinco pasos, que se emplean en los ejemplos resueltos en este texto.

Conocido: Establece brevemente con tus propias palabras lo que es conocido. Esto exige que leas el problema cuidadosamente y reflexiones sobre ello.

Se debe hallar: Establece de modo conciso con tus propias palabras lo que debe calcularse.

Datos conocidos y diagramas: Dibuja un esquema del sistema considerado. Decide si conviene un análisis de sistema cerrado o de volumen de control y entonces identifica cuidadosamente la frontera. Rotula el diagrama con la información significativa para la definición del problema.

Escribe todos los valores de las propiedades que se te dan o que crees que puedes necesitar para cálculos sucesivos. Dibuja los diagramas adecuados de propiedades (véase la Sec. 3.2), identificando los estados clave e indicando, si es posible, los procesos seguidos por el sistema.

No debe subestimarse la importancia de esquemas cuidadosos del sistema y de los diagramas de propiedades. A menudo son un instrumento válido para ayudar a entender claramente el problema.

Consideraciones e hipótesis: Para establecer un *modelo* del problema, lista todas las consideraciones e idealizaciones simplificadoras hechas para hacerlo resoluble. A veces esta información puede también anotarse sobre los dibujos del paso anterior.

Análisis: Utilizando tus simplificaciones e idealizaciones, expresa las ecuaciones y relaciones adecuadas en formas que produzcan resultados válidos.

Es recomendable trabajar con ecuaciones mientras sea posible antes de sustituirse en ellas los datos numéricos. Una vez reducidas las ecuaciones a formas definitivas, analízalas para determinar qué datos adicionales pueden necesitarse. Debes identificar las tablas, gráficas, o ecuaciones de propiedades que suministren los valores requeridos. En este momento una serie de diagramas adicionales de propiedades pueden ayudar a interpretar estados y procesos.

Una vez que todos los datos y ecuaciones estén organizados, sustituye en las ecuaciones los valores numéricos. Comprueba cuidadosamente que estás empleando un conjunto de unidades consistente y apropiado. Entonces realiza los cálculos necesarios.

Finalmente, considera si las magnitudes de los valores numéricos parecen razonables y si los signos algebraicos asociados con los valores numéricos son correctos.

El formato usado en este texto para los problemas resueltos pretende *guiar* tu forma de pensar, nunca sustituirla. En consecuencia, debes ser cuidadoso a la hora de aplicar estos cinco pasos: hay que evitar aplicarlos de forma automática, pues en este caso los beneficios obtenidos serían escasos. Por supuesto, al ir avanzando en una solución en particular, puedes retroceder a un paso previo y revisarlo cara a una mejor comprensión del problema. Por ejemplo, puede ser adecuado añadir o quitar una determinada consideración, revisar un esquema, calcular más datos de propiedades, etc.

Los problemas resueltos que aparecen en el texto incluyen, con frecuencia, comentarios sobre aspectos clave de la solución y analizan como podrían obtenerse mejores resultados si se flexibilizaran ciertas condiciones. Tales comentarios son una opción en tus propias soluciones.

En algunos de los ejemplos iniciales y en problemas de fin de capítulo el formato de la solución puede parecer innecesario o farragoso. Sin embargo, a medida que los problemas se van complicando podrás comprobar que reduce errores, ahorra tiempo y proporciona una mayor comprensión del problema en curso.

El ejemplo que sigue muestra el uso de este modelo de solución y de paso revisa algunos conceptos importantes introducidos previamente.

Ejemplo 1.1

PROBLEMA IDENTIFICACIÓN DE LAS INTERACCIONES DE UN SISTEMA

Un aerogenerador eléctrico se monta sobre una torre. Cuando el viento actúa de forma constante sobre las aspas se genera electricidad de forma que se almacena en un sistema de baterías.

(a) Considerando el aerogenerador como un sistema, identifica la localización de la frontera por la que el sistema interacciona con el entorno. Describe los cambios que ocurren en función del tiempo transcurrido.

(b) Repite lo anterior tomando como sistema sólo las baterías de almacenamiento.

SOLUCIÓN

Conocido: Un aerogenerador proporciona electricidad a un sistema de baterías de almacenamiento.

Se debe hallar: Para un sistema que consiste en (a) el aerogenerador, (b) las baterías de almacenamiento, hay que identificar la localización de las interacciones del sistema con el entorno y describir los cambios que ocurren en el sistema en función del tiempo.

Datos conocidos y diagramas:

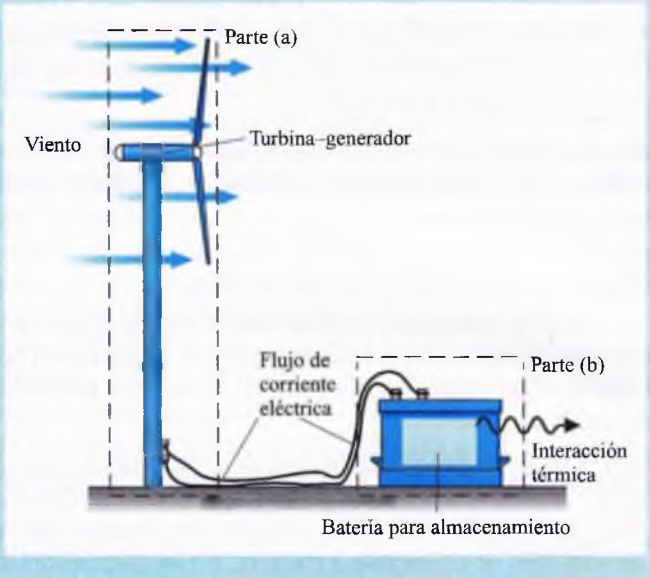


Figura E.1.1

Consideraciones e hipótesis:

1. En la parte (a) el sistema es el volumen de control mostrado por la línea de puntos de la figura.
2. En la parte (b) el sistema es el sistema cerrado mostrado por la línea de puntos de la figura.
3. El viento tiene régimen permanente.

Análisis:

(a) En este caso un flujo de aire cruza el límite del volumen de control. Otra interacción importante entre el sistema y el entorno es el paso de corriente eléctrica a través de los cables. Sin embargo, desde la perspectiva macroscópica una interacción así no se considera una transferencia de masa. Con viento estable, el aerogenerador alcanzará muy probablemente una operación estacionaria, en la que la velocidad de rotación de las aspas es constante y se genera una corriente eléctrica constante.

1 (b) La principal interacción entre el sistema y su entorno es la corriente eléctrica que pasa a las baterías a través de los cables. Como se recoge en la parte (a), esta interacción no se considera una transferencia de masa. El sistema es un sistema cerrado. Cuando las baterías se cargan y las reacciones químicas se producen en su interior, la temperatura de la superficie de las baterías puede elevarse algo y puede producirse una interacción térmica entre ellas y el entorno. Esta interacción puede considerarse, muy probablemente, como de segundo orden.

---

1 Si empleamos términos familiares en un curso de Física previo, el sistema de la parte (a) incluye la *conversión* de energía cinética en electricidad mientras que el sistema (b) supone *almacenamiento* de energía en las baterías.

1.8 CÓMO UTILIZAR ESTE LIBRO CON EFICACIA

Este libro tiene diferentes elementos que facilitan el estudio y contribuyen a una mayor comprensión. Entre ellos se incluyen:

Ejemplos

- Se proporcionan numerosos ejemplos resueltos que aplican la *metodología de resolución* presentada en la Sec. 1.7.3 y que se muestra en el ejemplo 1.1. Animamos a estudiar estos ejemplos incluyendo los comentarios adjuntos.
- Ejemplos menos formales se incluyen intercalados en el texto. Estos se introducen con las palabras. ***Por ejemplo...*** y se concluyen con el símbolo ▲. También conviene estudiar estos ejemplos.

Ejercicios

- Cada capítulo tiene un conjunto de cuestiones para discusión bajo el epígrafe *Cuestiones para reflexionar* que pueden hacerse de modo individual o en pequeños grupos. Su objetivo es permitir una más profunda comprensión de la materia, estimular el pensamiento crítico y autoevaluarse.
- Se proporciona un elevado número de problemas al final de cada capítulo. Los problemas se organizan en coordinación con el desarrollo teórico y se ordenan en orden creciente de dificultad. Los problemas se clasifican también con encabezamientos que agilicen el proceso de selección de problemas a resolver. En las páginas del final del apéndice incluido en cada uno de los tomos se incorporan respuestas a una selección de los problemas propuestos.
- Aunque el propósito de este libro es ayudar a entender la Termodinámica técnica, se han incorporado consideraciones de diseño relacionadas con la Termodinámica. Cada capítulo tiene una serie de *problemas de diseño y final abierto* que suponen por sí mismos una serie de breves experiencias en diseño para ayudar a desarrollar creatividad y juicio técnico. También proporcionan la posibilidad de desarrollar habilidades en la comunicación.

Ayudas adicionales al estudio

- Cada capítulo concluye con un sumario del mismo y una guía para el estudio que proporciona un punto de partida para la preparación de exámenes.

- En el margen, coordinada su posición con el texto, se listan una serie de palabras clave.
- Las ecuaciones más importantes se señalan con una doble línea horizontal como, por ejemplo, la Ec. 1.10.
- *Criterio Metodológico,* cuando aparece escrito al margen, o bien señala una mejora incorporada a la metodología de resolución de problemas, caso de la pág. 10, o bien introduce convenciones como el redondeo de la temperatura 273,15 K a 273 K, caso de la pág. 24.
- El icono señala qué problemas de fin de capítulo son apropiados para una resolución con ordenador.
- En la contraportada, al principio del libro, se han incluido una serie de factores de conversión y constantes importantes para facilitar una consulta rápida.
- Asimismo, en la contraportada del final aparece el listado de una serie de símbolos utilizados.

1.9 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

sistema cerrado
volumen de control
frontera
entorno
propiedad
propiedad extensiva
propiedad intensiva
estado
proceso
ciclo termodinámico
fase
sustancia pura
equilibrio
presión
volumen específico
temperatura
proceso adiabático
proceso isotermo
escala Kelvin
escala Rankine

En este capítulo hemos introducido algunos de los conceptos fundamentales y definiciones usadas en el estudio de la Termodinámica. Los principios de la Termodinámica son aplicados por los ingenieros para analizar y diseñar una amplia variedad de dispositivos destinados a satisfacer las necesidades del ser humano.

Un importante aspecto del análisis termodinámico es la identificación de sistemas y la descripción de su comportamiento en términos de propiedades y procesos. En este capítulo se discuten tres propiedades importantes: el volumen específico, la presión y la temperatura.

En Termodinámica consideramos sistemas en estado de equilibrio y sistemas experimentando cambios de estado. Estudiamos procesos en los que los estados que intervienen no son estados de equilibrio así como procesos de cuasiequilibrio en los que la desviación del equilibrio es casi despreciable.

En este capítulo hemos introducido las unidades para masa, tiempo, longitud, fuerza y temperatura para el SI y el Sistema Técnico Inglés. Es conveniente familiarizarse con ambos conjuntos de unidades.

El Capítulo 1 concluye con la discusión sobre cómo interviene la termodinámica en el diseño ingenieril, cómo resolver problemas en Termodinámica de manera sistematizada y cómo usar este libro para mejorar la comprensión de la materia.

La siguiente lista proporciona una guía para el estudio de este capítulo. Cuando se haya terminado su estudio y completado los ejercicios de final de capítulo, el estudiante debe ser capaz de:

- escribir el significado de los términos listados al margen del texto y entender cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de los términos clave recogido aquí, al margen, es de particular importancia en los capítulos siguientes.
- usar unidades SI e inglesas para la masa, la longitud, el tiempo, la fuerza y la temperatura y aplicar correctamente la segunda ley de Newton, las Ecs. 1.13-1.15 y las Ecs. 1.19-1.22.
- trabajar en base molar usando las Ecs. 1.10 y 1.11.
- identificar una frontera adecuada para el sistema y describir las interacciones entre el sistema y el entorno.
- aplicar la metodología para resolución de problemas presentada en la Sec. 1.7.3.

Cuestiones para reflexionar

1. Considera una actividad cualquiera diaria tal como cocinar, calentar o enfriar una casa, conducir un automóvil o utilizar un ordenador, y realice un esquema de lo que observa. Defina los límites del sistema para analizar algunos aspectos de los sucesos que ocurren. Identifique las interacciones entre el sistema y el entorno.
2. ¿Cuáles son los posibles límites para estudiar cada uno de los sistemas siguientes?
   - **(a)** una rueda de bicicleta inflándose.
   - **(b)** una copa de agua calentándose en un horno de microondas.
   - **(c)** un frigorífico doméstico funcionando.
   - **(d)** un motor a reacción en vuelo.
   - **(e)** la refrigeración de un ordenador personal.
   - **(f)** un horno de gas doméstico en operación.
   - **(g)** el lanzamiento de un cohete.
3. ¿Un sistema que consiste en una segadora con motor de gasolina de un cilindro puede analizarse mejor como sistema cerrado o como volumen de control? Señala alguno de los impactos ambientales asociados con este sistema. Repítelo para el caso de una segadora eléctrica.
4. En un recipiente cerrado hay aire en reposo a 1 atm y 22°C. Desde un punto de vista macroscópico el sistema está en equilibrio. Sin embargo, los átomos y moléculas que constituyen el aire están en continuo movimiento. Explica esta aparente contradicción.
5. La hipótesis del continuo es aplicable en el caso de un depósito cerrado que contiene aire en condiciones normales de presión y temperatura. Si vamos extrayendo aire del depósito llega un momento en que dicha hipótesis ya no es aplicable al aire que aun queda. ¿Por qué?
6. ¿Puede ser uniforme el valor de una propiedad intensiva para cualquier posición a lo largo de un sistema? ¿Puede ser constante a lo largo del tiempo? ¿Y ambas?
7. Puede que hayas utilizado la unidad técnica de masa en alguna clase previa de Física. Por definición una unidad técnica de masa es la que tiene una aceleración de 1 m/s^2 cuando sobre ella actúa una fuerza de 1 kilopondio. ¿Por qué es útil una masa definida así?
8. Un registro señala que la presión a la entrada de una bomba es –10 kPa. ¿Qué puede significar una presión negativa?
9. Normalmente no consideramos variaciones de presión con la altura para un gas dentro de un depósito. ¿Por qué?
10. Cuando en un edificio han funcionando extractores de aire de gran dimensión puede ser difícil abrir las puertas exteriores debido a la diferencia de presiones interior y exterior. ¿Crees que podrías abrir una puerta de 0.90 por 2,10 m si la presión interior fuera de 2,54 cm de agua (vacío)?

11. ¿Un °R representa un mayor o menor intervalo de temperatura que 1 K? ¿Cómo se transforma una temperatura expresada en la escala Kelvin a su valor equivalente en la escala Rankine?

12. ¿Qué dificultades podemos esperar si empleamos agua como sustancia termométrica en el termómetro de bulbo de la Fig. 1.9?

13. Observa cuidadosamente el entorno de un coche, una casa o un lugar de trabajo y haz una lista con todos los dispositivos de medida que encuentre. Explica el principio de operación de cada uno de ellos.

Problemas

Conceptos relativos al sistema

1.1 Explique el significado de los siguientes términos: sistema, volumen de control, propiedad, propiedad intensiva, estado de equilibrio, proceso, ciclo termodinámico, fase, proceso adiabático.

1.2 Explique el significado de los siguientes términos: sistema cerrado, sistema aislado, estado estacionario, propiedad extensiva, enfoque macroscópico, sustancia pura, proceso de cuasiequilibrio, magnitudes fundamentales, principio cero de la Termodinámica.

1.3 La corriente eléctrica de una batería se utiliza, según muestra la Fig. P1.3, para hacer funcionar un motor cuyo eje está conectado a un dispositivo masa–polea de modo que eleve la masa. Considerando el motor como un sistema, identifíquese sobre su frontera la parte por la que el sistema interacciona con su entorno y descríbanse los cambios que ocurren dentro del sistema, con el tiempo. Repítase para un sistema ampliado que incluya también la batería y el dispositivo masa–polea.

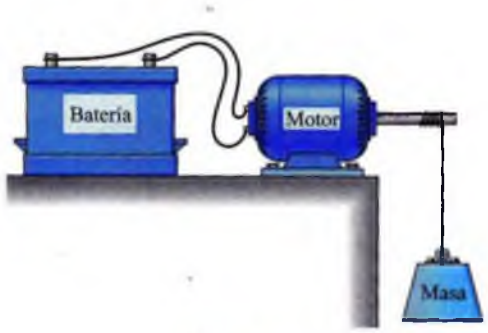


Figura P1.3

1.4 En relación con la Fig. 1.2, identifíquense las partes de la frontera del volumen de control por las que el sistema interacciona con su entorno.

1.5 Un sistema consiste en oxígeno líquido en equilibrio con oxígeno vapor. ¿Cuántas fases hay? El sistema experimenta un proceso durante el cual se vaporiza parte del líquido. ¿Puede tratarse el sistema durante dicho proceso como una sustancia pura? Explíquese. ¿Y si el sistema consiste en agua líquida en equilibrio con una mezcla de aire y vapor de agua?

1.6 Considérese un sistema que consiste en agua líquida y hielo. Dicho sistema experimenta un proceso en cuyo estado final el hielo se ha fundido y sólo queda líquido. ¿Puede considerarse el sistema una sustancia pura a lo largo del proceso? Explíquese.

Fuerza y masa

1.7 Las masas atómicas y moleculares de algunas sustancias comunes se recogen en la Tabla A–1 del Apéndice. Utilizando dicha tabla determínese el número de kmol en 50 kg de cada una de las siguientes sustancias: H_2, N_2, NH_3, C_3H_8.

1.8 Un objeto cuya masa es 3 kg está sometido a una fuerza vertical hacia arriba de 50 N. Sobre el objeto actúa, además, la fuerza de la gravedad. Determínese la aceleración del objeto, en m/s^2, suponiendo que la aceleración de la gravedad es constante, $g = 9{,}81\ m/s^2$.

1.9 Un objeto pesa 1000 N en un lugar en el que la aceleración de la gravedad es $g = 9{,}4\ m/s^2$. Determínese la fuerza neta, en N, requerida para comunicarle una aceleración de $5{,}0\ m/s^2$.

Volumen específico, presión

1.10 Un depósito contiene 0,3 kmol de gas dióxido de carbono (CO_2). El volumen ocupado por el gas es $2{,}5\ m^3$. Determínese la masa de CO_2, en kg, y el volumen específico sobre base molar, en $m^3/kmol$.

1.11 La tabla adjunta proporciona una serie de temperaturas y volúmenes específicos de vapor de agua para dos presiones:

p = 0,1 MPa		p = 0,12 MPa	
T(°C)	v (m³/kg)	T(°C)	v (m³/kg)
200	2,172	200	1,808
240	2,359	240	1,965
280	2,546	280	2,120

Los datos que aparecen al resolver problemas no caen, a menudo, con exactitud sobre la malla de valores que proporcionan las tablas de propiedades, por lo que resulta necesaria la *interpolación lineal* entre entradas adyacentes de la tabla. Utilizando los datos suministrados aquí, estímese:

(a) el volumen específico para T = 200°C, p = 0,113 MPa, en m³/kg.

(b) la temperatura para p = 0,12 MPa, v = 1,85 m³/kg, en °C

(c) la temperatura para p = 0,11 MPa, v = 2,20 m³/kg, en K.

1.12 Un sistema que consiste en 1 kg de gas sufre un proceso durante el cual la relación entre la presión y el volumen es $pV^{1,3}$= constante. El proceso se inicia con p_1 = 1 bar, V_1 = 1 m³ y finaliza con V_2 = 3 m³. Determínese la presión final, p_2, en bar, y represéntese el proceso en una gráfica de la presión frente al volumen.

1.13 Un sistema consiste en un dispositivo cilindro–pistón que contiene aire, inicialmente a p_1 = 20 lbf/in.² y que ocupa un volumen de 1,5 ft³. El aire se comprime hasta un volumen final de 0,5 ft³. Durante el proceso, la relación entre la presión y el volumen es $pV^{1,4}$ = constante. Determínese la presión final en lbf/in² y en MPa.

1.14 Un dispositivo cilindro–pistón contiene 1 kg de refrigerante que es comprimido desde el estado 1, con p_1 = 2 bar, v_1 = 83,54 cm³/kg, hasta el estado 2, con p_2 = 10 bar, v_2 = 21,34 cm³/g. Durante el proceso, la relación entre la presión y el volumen específico toma la forma pv^n = constante. Determínese el valor de la constante n.

1.15 Un manómetro está conectado a un depósito de gas en el que la presión es mayor que la del entorno. El líquido del manómetro es mercurio, con una densidad de 13,59 g/cm³. La diferencia entre los niveles de mercurio en el manómetro es 2 cm. La aceleración de la gravedad es g = 9,81 m/s². La presión atmosférica es 93,0 kPa. Calcúlese en kPa.

(a) la presión manométrica del gas.

(b) la presión absoluta del gas.

1.16 La presión absoluta en el interior de un depósito de gas es 0,05 MPa y la presión de la atmósfera circundante es 101 kPa. ¿Qué lectura, en kPa, proporcionaría un manómetro Bourdon montado sobre la pared del depósito? Esta lectura, ¿es una presión *manométrica* o de *vacío*?

1.17 Determínese la presión manométrica, en bar, equivalente a una lectura manométrica de 1 cm de

(a) agua (densidad = 1000 kg/m³).

(b) mercurio (la densidad del mercurio es 13,59 veces la del agua).

1.18 El aire en una cámara cerrada tiene una presión absoluta de 80 kPa. La presión de la atmósfera circundante es equivalente a 750 mm de columna de mercurio. La densidad del mercurio es 13,59 g/cm³ y la aceleración de la gravedad es g = 9,81 m/s². Determínese la presión manométrica (o de vacío) dentro de la cámara, en bar.

1.19 La presión absoluta de un gas que entra en un compresor es 0,5 bar. A la salida del compresor la presión manométrica es 0,8 MPa. La presión atmosférica es 99 kPa. Determínese el cambio en la presión absoluta entre la entrada y la salida, en kPa.

1.20 El manómetro inclinado que muestra la Fig. P1.20 se utiliza para medir la presión de un gas. El líquido dentro del manómetro tiene una densidad de 0,8 g/cm³ y la lectura del manómetro se indica en la figura. Si la presión atmosférica es 101 kPa y la aceleración de la gravedad es g = 9,81 m/s², ¿cuál es la presión absoluta del gas, en kPa?

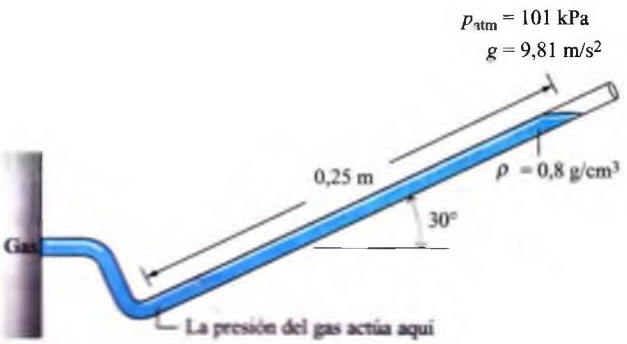


Figura P1.20

1.21 A través de una *sonda Venturi* fluye agua (fig. P1.21). La presión del agua en la tubería soporta el peso de columnas de agua que difieren 28 cm en altura. Determine la diferencia de presión entre los puntos a y b en Pa. ¿Crece la presión o se reduce en la dirección de la corriente? La presión atmosférica es 101 kPa. El volumen específico del agua es 0,001 m³/kg y la aceleración de la gravedad es g = 9,81 m/s².

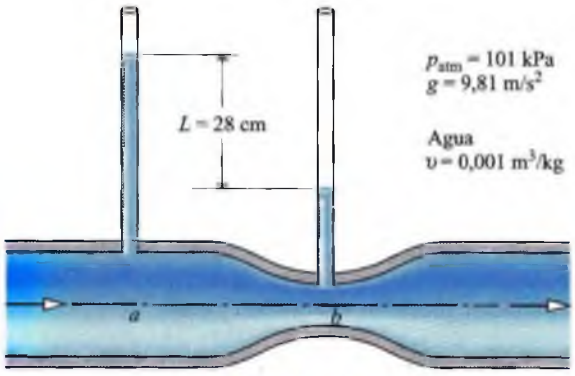


Figura P1. 21

1.22 La figura 1.22 muestra un depósito dentro de otro depósito, conteniendo aire ambos. El manómetro A está en el interior del depósito B y su lectura es 1,4 bar. El manómetro de tubo en U conectado al depósito B contiene mercurio. Con los datos del diagrama, determine la presión absoluta en el depósito A y en el depósito B, ambas en bar. La presión atmosférica en el exterior del depósito B es 101 kPa. La aceleración de la gravedad es 9,81 m/s^2.

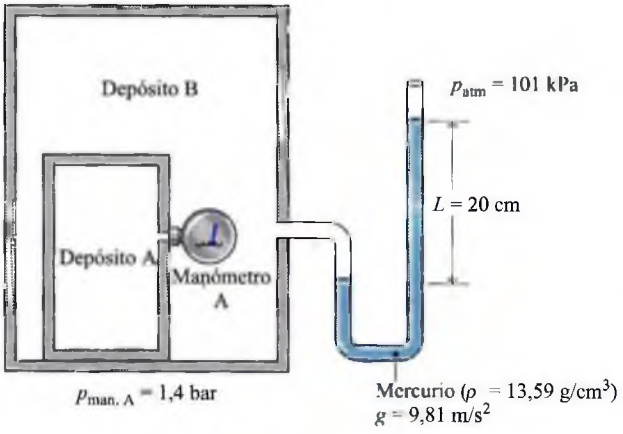


Figura P1. 22

Temperatura

1.23 Escriba un programa de ordenador que convierta valores expresados en unidades del Sistema Inglés a los correspondientes en unidades SI o viceversa, según prefiera. Incluya todas las conversiones que aparecen en la tabla de factores de conversión localizada en la contracubierta de portada de este libro.

1.24 Escriba un programa de ordenador que convierta temperaturas expresadas en °F, °R, °C o K a cualquier otro tipo de unidades para la temperatura. Convierta las siguientes temperaturas desde °F a °C:

(a) 70°F

(b) 0°F

(c) –30°F

(d) 500°F

(e) 212°F

(f) –459,67°F

Convierta cada una a la escala Kelvin.

1.25 La relación entre la resistencia R y la temperatura T de un termistor es, aproximadamente

$$R = R_0 \exp\left[\beta\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

donde R_0 es la resistencia, en ohmios (Ω), medida a la temperatura T_0 (K) y β es una constante del material con unidades de K. Para un termistor particular R_0 = 2,2 Ω para T_0 = 310 K. En un test de calibración se encuentra que R = 0,31 Ω para T = 422 K. Determínese el valor β para el termistor y obténgase una representación de la resistencia frente a la temperatura.

1.26 Se propone una nueva escala absoluta de temperatura. En esta escala el punto de hielo es 150°S y el punto de vapor es 300°S. Determine las temperaturas en °C que corresponden a 100° y 400°S, respectivamente. ¿Cuál es la relación del tamaño del °S al del Kelvin?

1.27 En un día de enero el termómetro de ambiente de una vivienda da la misma lectura del exterior sea en °C o °F. ¿Cuál es dicha temperatura? Exprésela en K y en °R.

1.28 La Fig. P1.28 muestra un flujo de vapor de agua que pasa por una válvula y entra en una turbina que acciona un generador eléctrico. La masa sale de la turbina con un flujo másico de 10.000 kg/h. Utilizando los datos de la figura,

(a) convierta el flujo másico a kg/s.

(b) exprese p_2 en MPa.

(c) exprese T_1 en K.

(d) exprese p_1 en bar.

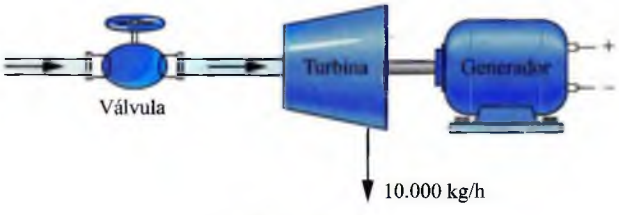


Figura P1. 28

Problemas de diseño y de final abierto

1.1D Compare el índice analítico de este libro con el de su libro de Física o Química. Escriba un informe sobre las diferencias en el tratamiento de los diferentes temas. ¿Cuáles se tratan con mayor énfasis en Termodinámica técnica?

1.2D Los recursos energéticos y las cuestiones ambientales son frecuentemente noticia en la actualidad. A lo largo del curso prepare un fichero de recortes de periódicos y revistas sobre estos temas y prepare un informe sobre un aspecto concreto de un determinado tema que sea de su interés.

1.3D Escriba un informe sobre los principios y objetivos de la *Termodinámica estadística*. ¿En qué difieren del enfoque macroscópico de la Termodinámica que recoge este texto? Explíquelo.

1.4D Tome un vaso ordinario de vidrio lleno de agua, coloque sobre él una cartulina, tapándolo, y déle la vuelta. Si suelta la cartulina comprobará que el agua permanece en el vaso retenida por la cartulina. Desarrolle los cálculos apropiados que expliquen este hecho. Repita la operación con un cuadrado de hoja de aluminio en lugar de la cartulina y comente los resultados. ¿Puede pensar en una aplicación práctica de esto?

1.5D Obtenga información de fabricantes de tres tipos diferentes de sensores para presiones en el rango de 0 a 70 kPa. Explique los principios básicos de operación de cada sensor y compare sus ventajas y desventajas respectivas. Considere sensibilidad, precisión, calibración y coste.

1.6D Obtenga información de fabricantes de sensores con termopares y termistores para medir temperaturas de los gases calientes de la combustión en un horno. Explique los principios básicos de la operación de cada sensor y compare sus ventajas y desventajas respectivas. Considere sensibilidad, precisión, calibración y coste.

1.7D Haga una lista de diversos aspectos económicos e ingenieriles significativos en el diseño. ¿Cuáles son los que más contribuyen al *coste* y que por lo tanto deberían ser considerados en el diseño ingenieril? Discuta lo que se entiende por *costes anualizados.*

LA ENERGÍA Y LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

2

Introducción...

La energía es un concepto fundamental de la Termodinámica y uno de los aspectos más relevantes del análisis en ingeniería. En este capítulo se introduce la energía y se desarrollan las ecuaciones que permiten aplicar el principio de conservación de la energía. La presentación que aquí se hace está limitada a sistemas cerrados. En el Cap. 4 se extiende el análisis a los volúmenes de control.

La energía es un concepto familiar, y hemos oído mucho sobre ella. En este capítulo se desarrollan varios aspectos importantes del concepto de energía. Alguno de ellos ya lo habrás encontrado antes. Una idea básica es que la energía puede *almacenarse* dentro de los sistemas en diversas formas macroscópicas. La energía también puede *transformarse* de una forma a otra y *transferirse* entre sistemas. Para sistemas cerrados la energía se transfiere por medio de *trabajo* y de *calor*. La cantidad total de energía se *conserva* en todas las transformaciones y transferencias.

objetivo del capítulo

El ***objetivo*** de este capítulo es organizar estas ideas en formas adecuadas para el análisis en ingeniería. La presentación empieza con una revisión de los conceptos energéticos según la Mecánica. A partir de ahí el concepto termodinámico de energía se introduce como una extensión del concepto de energía en mecánica.

2.1 CONCEPTO MECÁNICO DE LA ENERGÍA

Apoyándose en las contribuciones de Galileo y otros científicos, Newton formuló una descripción general del movimiento de los objetos bajo la influencia de las fuerzas aplicadas sobre ellos. Las leyes del movimiento de Newton, que proporcionan la base de la Mecánica clásica, llevan a los conceptos de *trabajo*, *energía cinética* y *energía potencial* y éstos conducen posteriormente hacia un concepto ampliado de la energía. Nuestro análisis empieza con una aplicación de la segunda ley de Newton para el movimiento.

2.1.1 TRABAJO Y ENERGÍA CINÉTICA

La línea curva de la Fig. 2.1 representa el recorrido de un cuerpo de masa m (un sistema cerrado), que se mueve con relación al sistema de coordenadas x–y indicado. La velocidad del centro de masas del cuerpo se representa por $\mathbf{C}$.[1] Sobre el cuerpo actúa una fuerza resultante $\mathbf{F}$ que puede variar en módulo de un lugar a otro a lo largo del recorrido.

[1] Los símbolos en negrita representan vectores. Sus módulos se recogen en tipo normal.

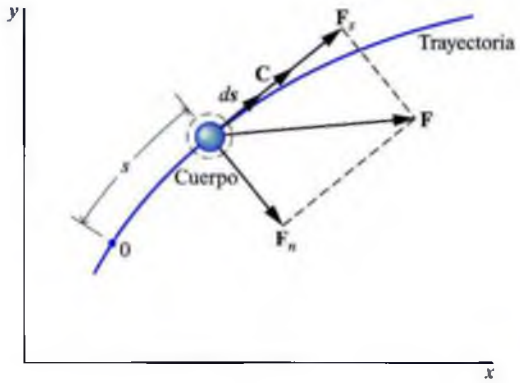


Figura 2.1 Fuerzas que actúan sobre un sistema móvil.

La fuerza resultante se descompone en una componente $\mathbf{F}_s$ a lo largo del recorrido y una componente $\mathbf{F}_n$ normal al recorrido. El efecto de la componente $\mathbf{F}_s$ es el cambio en el módulo de la velocidad, mientras que el efecto de la componente $\mathbf{F}_n$ es el cambio en su dirección. Como se ve en la Fig. 2.1, s es la posición instantánea del cuerpo medida a lo largo del recorrido a partir de un punto fijo denominado 0. Puesto que el módulo de **F** puede variar de un lugar a otro del recorrido, los módulos de $\mathbf{F}_s$ y $\mathbf{F}_n$ son, en general, funciones de s.

Consideremos que el cuerpo se mueve desde $s = s_1$, donde el módulo de su velocidad es C_1, hasta $s = s_2$, donde su velocidad es C_2. Consideremos para esta demostración que la única interacción entre el cuerpo y su entorno se debe a la fuerza **F**. Por la segunda ley de Newton del movimiento, el módulo de la componente $\mathbf{F}_s$ se relaciona con el cambio del módulo de **C** mediante

$$F_s = m\frac{dC}{dt} \tag{2.1}$$

Usando la regla de la cadena, esto puede escribirse como

$$F_s = m\frac{dC}{ds}\frac{ds}{dt} = mC\frac{dC}{ds} \tag{2.2}$$

donde $C = ds/dt$. Ordenando la Ec. 2.2 e integrando desde s_1 a s_2 resulta

$$\int_{C_1}^{C_2} mC\,dC = \int_{S_1}^{S_2} F_s\,ds \tag{2.3}$$

La integral del primer miembro de la Ec. 2.3 se calcula como sigue:

$$\int_{C_1}^{C_2} mC\,dC = \frac{1}{2}mC^2\Big]_{C_1}^{C_2} = \frac{1}{2}m(C_2^2 - C_1^2) \tag{2.4}$$

energía cinética

El término $\frac{1}{2}mC^2$ es la ***energía cinética***, EC, del cuerpo. La energía cinética es una magnitud escalar. La *variación* en energía cinética, ΔEC, del cuerpo es[2]

$$\Delta EC = EC_2 - EC_1 = \frac{1}{2}m(C_2^2 - C_1^2) \tag{2.5}$$

[2] El símbolo Δ siempre significa "valor final menos valor inicial".

La integral del segundo miembro de la Ec. 2.3 es el ***trabajo*** de la fuerza F_s sobre el cuerpo cuando se mueve de s_1 a s_2 a lo largo de la trayectoria. El trabajo es también una magnitud escalar.

trabajo

Con la Ec. 2.4 la Ec. 2.3 resulta

$$\frac{1}{2}m(C_2^2 - C_1^2) = \int_{s_1}^{s_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} \tag{2.6}$$

donde la expresión para el trabajo se ha escrito en términos del producto escalar del vector fuerza **F** por el vector desplazamiento *d***s**. La Ec. 2.6 establece que el trabajo de la fuerza resultante sobre el cuerpo es igual al cambio de su energía cinética. Cuando el cuerpo se acelera por la acción de la fuerza resultante, el trabajo hecho sobre aquél puede considerarse una *transferencia* de energía *al* cuerpo, donde se *almacena* como energía cinética.

La energía cinética puede calcularse conociendo solamente la masa del cuerpo y el valor de su velocidad instantánea relativa a un sistema específico de coordenadas, sin importar cómo se ha alcanzado dicha velocidad. Por tanto, la energía cinética es una *propiedad* del cuerpo. La energía cinética es una propiedad *extensiva* puesto que varía con la masa del cuerpo.

Unidades. El trabajo tiene unidades de fuerza por distancia. Las unidades de la energía cinética son las mismas que las del trabajo. En el SI, la unidad de trabajo es el newton–metro, N·m, llamado julio, J. En este libro resulta conveniente usar a menudo el kJ. Las unidades inglesas utilizadas comúnmente para el trabajo y la energía cinética son la libra fuerza–pie, ft·lbf, y la unidad térmica británica, Btu.

2.1.2 ENERGÍA POTENCIAL

La Ec. 2.6 es el resultado más importante de la sección anterior. Deducida de la segunda ley de Newton, la ecuación proporciona una relación entre los dos conceptos *definidos* antes: energía cinética y trabajo. En esta sección se utiliza como punto de partida para extender el concepto de energía. Empezaremos refiriéndonos a la Fig. 2.2 que muestra un cuerpo de masa m que se mueve verticalmente desde una altura z_1 a otra z_2 relativas a la superficie de la Tierra. Se muestran dos fuerzas actuando sobre el sistema: una fuerza hacia abajo, con una magnitud mg debida a la gravedad, y una fuerza vertical con una magnitud R que representa la resultante de *todas las demás* fuerzas que actúan sobre el sistema.

El trabajo de cada una de las fuerzas que actúa sobre el cuerpo mostrado en la Fig. 2.2 puede determinarse utilizando la definición dada previamente. El trabajo total es la suma algebraica de estos valores individuales. De acuerdo con la Ec. 2.6, el trabajo total es igual al cambio en la energía cinética. Es decir,

$$\frac{1}{2}m(C_2^2 - C_1^2) = \int_{z_1}^{z_2} R\,dz - \int_{z_1}^{z_2} mg\,dz \tag{2.7}$$

La introducción de un signo menos delante del segundo término en el segundo miembro es consecuencia de que la fuerza de la gravedad está dirigida hacia abajo y el desplazamiento considerado es hacia arriba.

La primera integral del segundo miembro de la Ec. 2.7 representa el trabajo hecho por la fuerza **R** sobre el cuerpo cuando éste se mueve verticalmente desde z_1 a z_2. La segunda integral puede calcularse del modo siguiente:

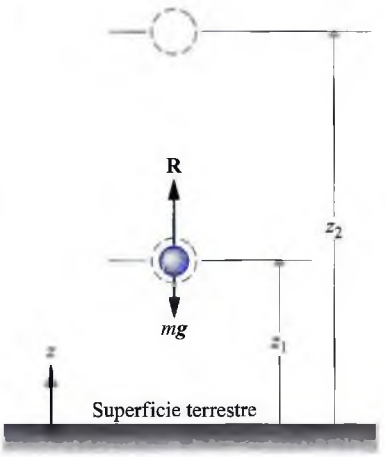


Figura 2.2 Ilustración utilizada para introducir el concepto de energía potencial.

$$\int_{z_1}^{z_2} mg\, dz = mg\,(z_2 - z_1) \tag{2.8}$$

donde la aceleración de la gravedad se considera constante con la altura. Incorporando la Ec. 2.8 a la Ec. 2.7 y ordenando términos

$$\frac{1}{2}m(C_2^2 - C_1^2) + mg(z_2 - z_1) = \int_{z_1}^{z_2} R\,dz \tag{2.9}$$

energía potencial gravitatoria

La cantidad *mgz* es la ***energía potencial gravitatoria,*** EP. La *variación* de la energía potencial gravitatoria, ΔEP, es

$$\Delta EP = EP_2 - EP_1 = mg\,(z_2 - z_1) \tag{2.10}$$

Las unidades de la energía potencial en cualquier sistema de unidades son las mismas que las de la energía cinética y el trabajo.

La energía potencial se asocia con la fuerza de la gravedad y es por tanto una propiedad de un sistema que contiene al cuerpo y a la Tierra conjuntamente. Sin embargo, el cálculo de la fuerza de la gravedad como *mg* permite determinar la energía potencial gravitatoria a partir de un valor concreto de *g* conociendo sólo la masa del cuerpo y su elevación. Con este enfoque, la energía potencial puede considerarse una *propiedad extensiva* del cuerpo. A lo largo del libro se considera que las diferencias en altura son suficientemente pequeñas como para tomar constante la fuerza de la gravedad. El concepto de energía potencial gravitatoria puede enunciarse, sin embargo, teniendo en cuenta la variación de esta fuerza con la elevación.

CRITERIO METODOLÓGICO

Para asignar un valor a la energía cinética o a la energía potencial de un sistema, es necesario considerar una referencia y especificar un valor para dichas magnitudes en dicha referencia. De este modo, los valores de las energías cinética y potencial se determinan en relación con esta elección arbitraria de la referencia y los valores asignados a ella. Sin embargo, puesto que solamente se requiere calcular *cambios* de las energías potencial y cinética entre dos estados, esta referencia arbitraria se cancela.

La Ec. 2.9 establece que el trabajo total de las fuerzas que actúan sobre un cuerpo desde su entorno, con la excepción de la fuerza de la gravedad, es igual a la suma de los cambios

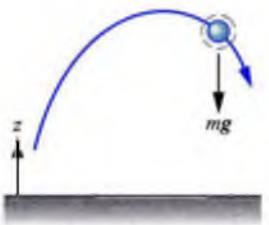
en las energías cinética y potencial del cuerpo. Cuando la fuerza resultante provoca un aumento en la altura, o una aceleración del cuerpo o ambos, el trabajo hecho por dicha fuerza puede considerarse como una *transferencia* de energía *al* cuerpo, donde se almacena como energía potencial gravitatoria y/o energía cinética. La noción de energía como una propiedad extensiva que se conserva es una consecuencia de esta interpretación.

La interpretación de la Ec. 2.9 como una expresión del principio de conservación de la energía puede reforzarse considerando el caso especial de un cuerpo sobre el que la única fuerza que actúa es la debida a la gravedad. En este caso el segundo miembro se anula, reduciéndose la Ec. 2.9 a

$$\frac{1}{2}m(C_2^2 - C_1^2) + mg(z_2 - z_1) = 0$$

o

$$\frac{1}{2}mC_2^2 + mgz_2 = \frac{1}{2}mC_1^2 + mgz_1 \tag{2.11}$$



En tales condiciones, la *suma* de las energías cinética y potencial gravitatoria *permanece constante*. La Ec. 2.11 muestra también que la energía puede *transformarse* de una forma en otra: es el caso de un objeto que cae bajo la influencia exclusiva de la gravedad. Con la caída la energía potencial disminuirá la misma cantidad que aumentará la energía cinética.

2.1.3 CONCLUSIÓN

Hasta aquí la presentación se ha centrado en sistemas en los que las fuerzas aplicadas afectan sólo a su velocidad y posición como un todo. Sin embargo, los sistemas de interés en ingeniería interaccionan normalmente con su entorno en formas más complicadas, con cambios también en otras propiedades. Para analizar tales sistemas no basta sólo con los conceptos de energías potencial y cinética, ni basta el principio rudimentario de conservación de la energía introducido en esta sección. En Termodinámica el concepto de energía se amplía para considerar otros cambios observados y el principio de conservación de la energía se extiende para incluir una amplia variedad de formas en las que el sistema interacciona con su entorno. La base para tales generalizaciones es la evidencia experimental. Las extensiones del concepto de energía se desarrollan en lo que sigue de este capítulo, empezando en la siguiente sección con una discusión más amplia del concepto del trabajo.

2.2 ENERGÍA TRANSFERIDA MEDIANTE TRABAJO

El trabajo W hecho por, o sobre, un sistema y evaluado en términos de fuerzas y desplazamientos observables macroscópicamente es

$$W = \int_{s_1}^{s_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} \tag{2.12}$$

Esta relación es importante en Termodinámica. La utilizaremos en esta sección para calcular el trabajo hecho en la compresión o expansión de un gas (o líquido), en el alargamiento de una barra sólida y en la deformación de una película de líquido. Sin embargo,

la Termodinámica también tiene que ver con fenómenos no incluidos en el campo de la Mecánica, de modo que es preciso adoptar una interpretación más amplia del trabajo.

definición termodinámica de trabajo

Una interacción particular se considera un trabajo si satisface el siguiente criterio, que puede ser considerado como la ***definición termodinámica de trabajo:*** *Un sistema realiza trabajo sobre su entorno cuando el único efecto sobre cualquier elemento externo al sistema podría haber sido la elevación de una masa.* Nótese que la elevación de una masa supone, en efecto, una fuerza que actúa a lo largo de una distancia, de modo que el concepto de trabajo en Termodinámica es una ampliación natural del concepto de trabajo en Mecánica. Sin embargo, la prueba de si una interacción tal como el trabajo ha tenido lugar no es que se haya producido la elevación de una masa, o que una fuerza haya actuado realmente a lo largo de una distancia, sino que el único efecto *podría haber sido* un incremento en la elevación de una masa.

Por ejemplo... consideremos la Fig. 2.3 que muestra dos sistemas denominados A y B. En el sistema A se agita un gas con una rueda de paletas: la rueda de paletas hace trabajo sobre el gas. En principio se podría calcular el trabajo en términos de fuerzas y movimientos en la frontera entre la rueda de paletas y el gas. Dicho cálculo es consistente con la Ec. 2.12, donde el trabajo es el producto de una fuerza por un desplazamiento. En contraste, consideremos el sistema B que incluye sólo la batería. En la frontera del sistema B las fuerzas y los movimientos no son evidentes. Más bien, hay una corriente eléctrica, I, producida por la diferencia de potencial eléctrico que existe entre los terminales a y b. El hecho de que este tipo de interacción en la frontera se pueda clasificar como trabajo es una consecuencia de la definición termodinámica de trabajo dada anteriormente: Podemos imaginar que la corriente se suministra a un motor eléctrico hipotético que eleva un peso en el entorno.

El trabajo es una forma de transferir energía. Según esto, el término trabajo no se refiere a lo que está siendo transferido entre sistemas o a lo que es almacenado dentro de los sistemas. La energía se transfiere y almacena cuando se realiza trabajo.

2.2.1 CONVENIO DE SIGNOS Y NOTACIÓN

La Termodinámica técnica tiene que ver frecuentemente con dispositivos tales como motores de combustión interna y turbinas cuyo propósito es realizar trabajo. Por consiguiente, en contraste con el enfoque general tomado en Mecánica, a menudo resulta conveniente considerar dicho trabajo como positivo. Es decir,

convenio de signos para el trabajo

$W > 0$: trabajo hecho *por* el sistema
$W < 0$: trabajo hecho *sobre* el sistema

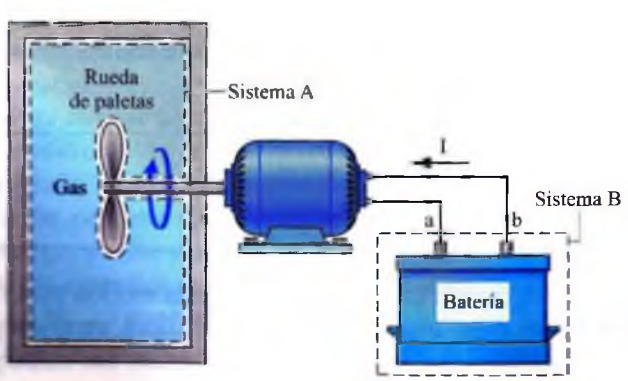


Figura 2.3 Dos ejemplos de trabajo.

Este ***convenio de signos para el trabajo*** se utiliza a lo largo del libro. En ciertos casos, sin embargo, resulta conveniente considerar el trabajo hecho *sobre* el sistema como trabajo positivo, como ya se hizo en la discusión de la Sec. 2.1. Para reducir la posibilidad de error en un caso así, la dirección de la transferencia de energía se muestra mediante una flecha en la gráfica o esquema del sistema y el trabajo se considera positivo en la dirección de la flecha.

CRITERIO METODOLÓGICO

Para calcular la integral de la Ec. 2.12 es necesario conocer cómo varía la fuerza con el desplazamiento. Esto nos lleva a una importante idea en relación con el trabajo: el valor de W depende de los detalles de la interacción que tiene lugar entre el sistema y su entorno durante un proceso y no sólo de los estados inicial y final del sistema. De aquí se deduce que ***el trabajo no es una propiedad*** del sistema o del entorno. Además, los límites de la integral de la Ec. 2.12 significan "desde el estado 1 hasta el estado 2" y no pueden interpretarse como valores del trabajo en dichos estados. La noción de trabajo en un estado no tiene sentido, de modo que el valor de esta integral nunca debería indicarse como $W_2 - W_1$.

el trabajo no es una propiedad

La diferencial del trabajo δW se conoce como *inexacta* porque, en general, la integral correspondiente no puede calcularse sin especificar los detalles del proceso:

$$\int_1^2 \delta W = W$$

Por otra parte, la diferencial de una propiedad se llama *exacta* porque el cambio en dicha propiedad entre dos estados particulares no depende en modo alguno del tipo de proceso que los une. Por ejemplo, el cambio de volumen entre dos estados puede determinarse integrando la diferencial dV, sin importar los detalles del proceso, como sigue

$$\int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1$$

donde V_1 es el volumen *en* el estado 1 y V_2 es el volumen *en* el estado 2. La diferencial de toda propiedad es exacta. Las diferenciales exactas se escriben usando el símbolo d como en la expresión anterior. Para destacar la diferencia entre diferenciales exactas e inexactas, la diferencial del trabajo se escribe como δW. El símbolo δ se utiliza también para identificar cualquier otra diferencial inexacta que pueda aparecer.

En muchos análisis termodinámicos interesa conocer la velocidad con que se transfiere la energía. La velocidad de transferencia de energía mediante trabajo se llama ***potencia*** y se representa por $\dot{W}$. Cuando una interacción tal como el trabajo incluye fuerzas observables macroscópicamente, como en la Ec. 2.12, la velocidad de transferencia de energía por trabajo es igual al producto de la fuerza por la velocidad en el punto de aplicación de la fuerza:

potencia

$$\dot{W} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{C} \tag{2.13}$$

El punto que aparece sobre un símbolo, como en $\dot{W}$, se utiliza en el libro para indicar la velocidad del cambio con respecto al tiempo. En principio, la Ec. 2.13 puede integrarse desde el tiempo t_1 al t_2 para evaluar el trabajo total hecho en ese intervalo de tiempo:

$$W = \int_{t_1}^{t_2} \dot{W}\, dt = \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{F} \cdot \mathbf{C}\, (dt) \tag{2.14}$$

Para $\dot{W}$. se aplica el mismo convenio de signos que para W. La potencia puede expresarse en términos de cualquier unidad para la energía y el tiempo, puesto que es la velocidad o el ritmo con el que se hace trabajo. En el SI, la unidad para la potencia es el J/s, llamada watio. En este libro también se utilizará el kilowatio, kW. Las unidades inglesas utilizadas comúnmente para la potencia son ft·lbf/s, Btu/h y el caballo de vapor, hp.



Por ejemplo... para ilustrar el uso de la ecuación 2.13, calculemos la potencia requerida por un ciclista que viaja a 32 km por hora, para vencer la resistencia del aire. Esta *resistencia aerodinámica* viene dada por

$$F_d = \frac{1}{2} R_d A \rho C^2$$

donde $R_d = 0{,}88$ es una constante llamada coeficiente de resistencia, $A = 0{,}36\ m^2$ es el área frontal de la bicicleta y el ciclista y $\rho = 1{,}20\ kg/m^3$ es la densidad del aire. Según la ec. 2.13 la potencia requerida es $\mathbf{F}_d \cdot \mathbf{C}$ o:

$$\dot{W} = \left(\frac{1}{2} R_d A \rho C^2\right) C$$

$$= \frac{1}{2} R_d A \rho C^3$$

Con ello la potencia, en kW, será

$$\dot{W} = \frac{1}{2}(0{,}88)(0{,}36\ m^2)\left(1{,}2\ \frac{kg}{m^3}\right)^3 \left(8{,}89\ \frac{m}{s}\right)^3 10^{-3}\ \frac{kW}{W} = 0{,}133\ kW$$

Hay muchas formas de realizar trabajo sobre un sistema o de que éste lo realice. El resto de esta sección se dedica a considerar varios ejemplos, empezando con el importante caso del trabajo hecho cuando el volumen de una cantidad de un gas (o líquido) cambia por expansión o compresión.

2.2.2 TRABAJO DE EXPANSIÓN O COMPRESIÓN

Queremos calcular el trabajo hecho por el sistema cerrado de la Fig. 2.4, consistente en un gas (o líquido) contenido en un dispositivo cilindro–pistón, cuando el gas se expande. Durante el proceso la presión del gas ejerce una fuerza normal sobre el pistón. Sea p la presión que actúa en la superficie de separación entre el gas y el pistón. La fuerza que ejerce el gas sobre el pistón es simplemente el producto pA, donde A es el área de la super-

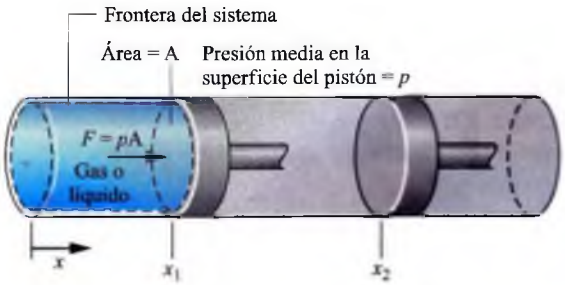


Figura 2.4 Expansión o compresión de un gas o un líquido.

ficie del pistón. El trabajo hecho por el sistema cuando el pistón se desplaza una distancia dx es

$$\delta W = pA\, dx \tag{2.15}$$

El producto A dx en la Ec. 2.15 equivale al cambio en el volumen del sistema, dV. Así, la expresión del trabajo puede escribirse como

$$\delta W = p\, dV \tag{2.16}$$

puesto que dV es positiva cuando el volumen aumenta, el trabajo en la frontera en movimiento es positivo cuando el gas se expande. El valor de dV es negativo para una compresión y también lo es el trabajo resultante de la Ec. 2.16. Estos signos están de acuerdo con lo establecido previamente en el convenio de signos para el trabajo.

El trabajo, para un cambio en el volumen desde V_1 a V_2, se obtiene integrando la Ec. 2.16:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\, dV \tag{2.17}$$

Aunque la Ec. 2.17 se ha deducido para el caso de un gas (o líquido) en un dispositivo cilindro–pistón, es también aplicable a sistemas de cualquier forma siempre que la presión sea uniforme con la posición sobre la superficie límite en movimiento.

PROCESOS REALES DE EXPANSIÓN O COMPRESIÓN

Para calcular la integral de la Ec. 2.17 se precisa una relación entre la presión del gas *en la frontera en movimiento* y el volumen del sistema. Esta información puede ser difícil o incluso imposible de obtener en una expansión o compresión reales de un gas. Por ejemplo, en un cilindro de un motor de automóvil, la combustión y otras causas de desequilibrio dan lugar a inhomogeneidades en el volumen del cilindro que pueden hacer indeterminada la presión en la frontera en movimiento. Así, si en la cabeza del cilindro se monta un transductor de presión el registro proporcionará sólo una aproximación para la presión, en la cara interior del pistón, necesaria para la Ec. 2.17. Además, incluso cuando la presión

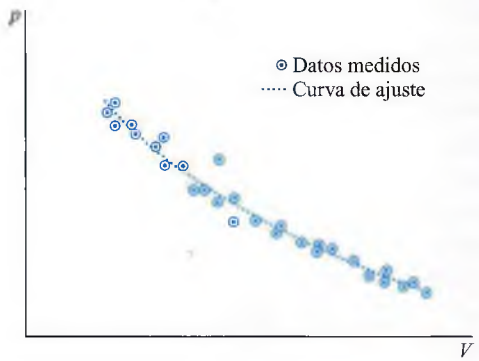


Figura 2.5 Datos presión-volumen.

medida en cualquier punto del cilindro sea básicamente igual a la ejercida en la cara del pistón, puede existir dispersión en los datos presión-volumen como muestra la Fig. 2.5. El área bajo la curva ajustada a esos datos daría tan sólo una *estimación aceptable* para la integral de la Ec. 2.17, y por lo tanto para el trabajo. Veremos después que en algunos casos donde la falta de la relación requerida presión–volumen nos impide evaluar el trabajo a partir de la Ec. 2.17, éste puede determinarse alternativamente a partir de un *balance de energía* (Sec. 2.5).

EL TRABAJO DE EXPANSIÓN O COMPRESIÓN EN PROCESOS DE CUASIEQUILIBRIO

proceso de cuasiequilibrio o cuasiestático

En la Sec. 1.3 se ha introducido un tipo idealizado de procesos llamados *procesos de cuasiequilibrio* o ***procesos cuasiestáticos.*** Un proceso así es aquél en el que todos los estados por los que pasa el sistema pueden considerarse estados de equilibrio. Un aspecto particularmente importante del concepto de proceso de cuasiequilibrio es que los valores de las propiedades intensivas son uniformes a través de todo el sistema, o de cada fase presente en el sistema, en cada estado alcanzado.

Para considerar cómo puede expandirse o comprimirse por un proceso cuasiestático un gas (o un líquido) nos referiremos a la Fig. 2.6, que muestra un sistema que consiste en un gas inicialmente en equilibrio. Como se ve en la figura, la presión del gas se mantiene uniforme mediante un número de pequeñas masas que actúan sobre el pistón libre. Imaginemos que quitamos una de las masas permitiendo al pistón moverse hacia arriba al expandirse ligeramente el gas. Durante tal expansión el estado del gas sólo se separará ligeramente del equilibrio. El sistema alcanzará un nuevo estado de equilibrio, en el que la presión y el resto de las propiedades intensivas tendrán de nuevo un valor uniforme. Asimismo, si reponemos la masa, el gas volverá a su estado inicial, y también de nuevo con una ligera variación respecto del equilibrio anterior. Si varias de estas masas se van quitando una después de otra, el gas pasará a través de una secuencia de estados de equilibrio sin estar nunca lejos de él. En el límite, cuando el incremento de masa se haga infinitamente pequeño, obtendremos un proceso de expansión de cuasiequilibrio. Puede visualizarse también una compresión de cuasiequilibrio mediante consideraciones similares.

La Ec. 2.17 puede utilizarse para calcular el trabajo en procesos de expansión o compresión cuasiestáticos. Para tales procesos idealizados la presión p en la ecuación es la presión de la cantidad total de gas (o líquido) que desarrolla el proceso y no sólo la presión



Figura 2.6 Ilustración de una expansión o compresión cuasiestática.

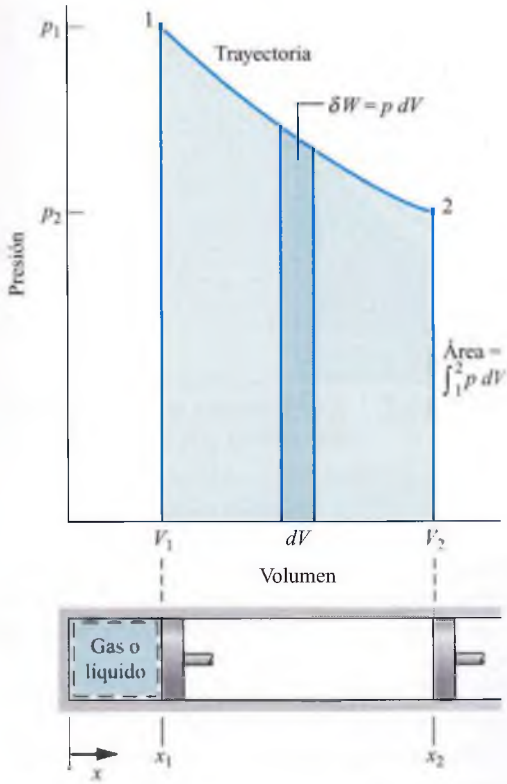


Figura 2.7 Trabajo de un proceso cuasiestático de expansión o compresión.

en la frontera que se mueve. La relación entre la presión y el volumen puede ser gráfica o analítica. Consideremos en primer lugar una relación gráfica.

Una relación gráfica es la que se muestra en el diagrama presión–volumen (diagrama p–V) de la Fig. 2.7. Inicialmente, la cara del pistón está en la posición x_1 y la presión del gas es p_1; al final del proceso de expansión cuasiestática el pistón se encuentra en la posición x_2 y la presión se ha reducido a p_2. La presión uniforme en todo el gas se muestra, para *cada* posición del pistón, como un punto del diagrama. La curva, o *trayectoria* del proceso, que conecta los estados 1 y 2 del diagrama representa el conjunto de estados de equilibrio por los que el sistema ha pasado durante el proceso. El trabajo hecho por el gas sobre el pistón durante la expansión viene dado por $\int p\,dV$, la cual puede interpretarse como el área bajo la curva de la presión en función del volumen. Así, el área sombreada de la Fig. 2.7 es igual al trabajo del proceso. Si se hubiera *comprimido* el gas desde 2 a 1 a lo largo de la misma trayectoria sobre el diagrama p–V, la *cantidad* del trabajo hubiera sido la misma, pero el signo sería negativo, indicando que para la compresión la transferencia de energía tuvo lugar del pistón hacia el fluido.

La interpretación del trabajo como un área en el caso de un proceso de expansión o compresión cuasiestática permite una demostración sencilla de la idea de que el trabajo depende del proceso y por tanto no es una propiedad. Esto se puede deducir del análisis de la Fig. 2.8. Supongamos que el gas evoluciona en un dispositivo cilindro–pistón de un estado inicial de equilibrio 1 a un estado final de equilibrio 2 a lo largo de dos procesos diferentes, señalados A y B en la Fig. 2.8. Puesto que el área debajo de cada trayectoria representa el trabajo para el correspondiente proceso, este trabajo depende de los detalles

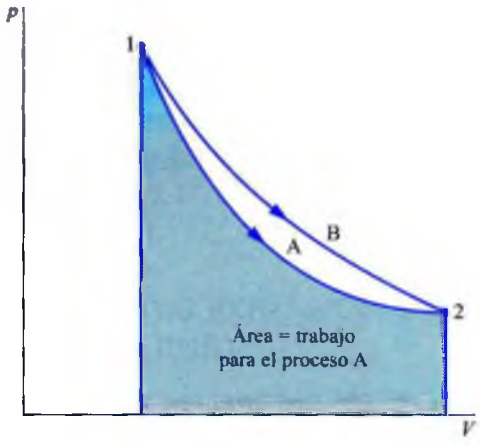


Figura 2.8 Comprobación de que el trabajo depende del proceso.

del proceso, definido éste por una trayectoria específica y no sólo por los estados inicial y final. Si recordamos la comprobación de que una magnitud era una propiedad, dada en la Sec. 1.3, puede deducirse que *el trabajo no es una propiedad.* El valor del trabajo depende de la naturaleza del proceso entre los estados extremos.

La relación entre la presión y el volumen durante un proceso de expansión o compresión también puede describirse analíticamente. Un ejemplo de ello se tiene con la expresión pV^n = constante, donde el valor de n es una constante para el proceso considerado. Un proceso cuasiestático descrito por tal expresión recibe el nombre de ***proceso politrópico.*** También pueden considerarse otras formas analíticas para la relación presión–volumen.

proceso politrópico

El ejemplo siguiente ilustra la aplicación de la Ec. 2.17 para la relación entre la presión y el volumen durante una expansión dada por la expresión analítica pV^n = constante.

Ejemplo 2.1

PROBLEMA CÁLCULO DEL TRABAJO DE EXPANSIÓN

Un gas en un dispositivo cilindro–pistón sufre un proceso de expansión para el que la relación entre la presión y el volumen viene dada por

$$pV^n = \text{constante}$$

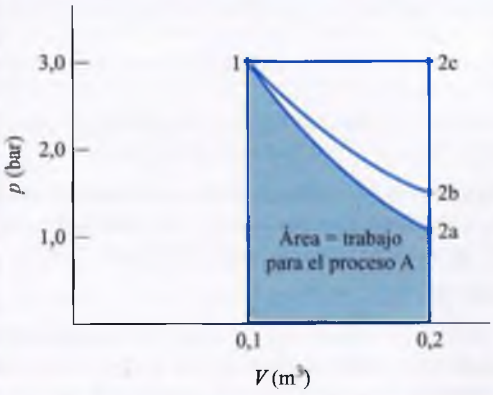
La presión inicial es 3 bar, el volumen inicial es 0,1 m^3, y el volumen final es 0,2 m^3. Determínese el trabajo, en kJ, para el proceso si: (a) n = 1,5, (b) n = 1,0 y (c) n = 0.

SOLUCIÓN

Conocido: Un gas en un dispositivo cilindro–pistón sufre una expansión en la que pV^n = constante.

Se debe hallar: El trabajo si: (a) n = 1,5, (b) n = 1,0 y (c) n = 0.

Datos conocidos y diagramas: La relación dada p–V y los datos dados para la presión y el volumen pueden emplearse para representar el diagrama presión–volumen adjunto para el proceso.



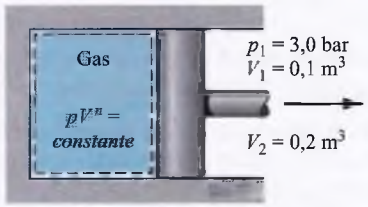


Figura E2.1

Consideraciones e hipótesis:

1. El gas es un sistema cerrado.
2. La pared móvil es el único modo de trabajo.
3. La expansión es un proceso politrópico.

Análisis: Los valores requeridos para el trabajo se obtienen integrando la Ec. 2.17, llevando a ella la relación presión–volumen conocida.

(a) Introduciendo la expresión $p = \text{constante}/V^n$ en la Ec. 2.17 y calculando la integral

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{constante}}{V^n}\,dV = \text{constante}\left(\frac{V_2^{1-n} - V_1^{1-n}}{1-n}\right)$$

La constante en esta expresión puede calcularse en cada uno de los estados extremos: constante $= p_1V_1^n = p_2V_2^n$. Así, la expresión del trabajo resulta ser

$$W = \frac{(p_2V_2^n)V_2^{1-n} - (p_1V_1^n)V_1^{1-n}}{1-n} = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1-n}$$

Esta expresión es válida para todos los valores de n excepto para $n = 1{,}0$. Este caso se resuelve en el apartado (b).

Para calcular W es necesario conocer la presión en el estado 2. Dicha presión se puede calcular con la relación $p_1V_1^n = p_2V_2^n$ que, ordenando, conduce a

$$p_2 = p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n = (3\text{ bar})\left(\frac{0{,}1}{0.2}\right)^{1{,}5} = 1{,}06\text{ bar}$$

De aquí,

$$W = \left(\frac{(1.06\text{ bar})(0{,}2\text{ m}^3) - (3)(0{,}1)}{1-1{,}5}\right)\left|\frac{10^5\text{N/m}^2}{1\text{ bar}}\right|\left|\frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ N}\cdot\text{m}}\right| = +17{,}6\text{ kJ}$$

(b) Para $n = 1{,}0$ la relación presión–volumen es $pV = \text{constante}$ o $p = \text{constante}/V$. El trabajo es

$$W = \text{constante}\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = (\text{constante})\ln\frac{V_2}{V_1} = (p_1V_1)\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Sustituyendo los valores,

$$W = (3\text{ bar})(0{,}1\text{ m}^3)\left|\frac{10^5\text{N/m}^2}{1\text{ bar}}\right|\left|\frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ N}\cdot\text{m}}\right|\ln\left(\frac{0{,}2}{0{,}1}\right) = +20{,}79\text{ kJ}$$

4 **(c)** Para $n = 0$, la relación presión–volumen se reduce a p = cte., y la integral se transforma en $W = p(V_2 - V_1)$, que es un caso especial de la expresión obtenida en el apartado (a). Sustituyendo los valores y convirtiendo las unidades como antes, $W = +30$ kJ.

---

1 En cada caso, el trabajo para el proceso puede interpretarse como el área bajo la curva que representa al proceso en el respectivo diagrama p–V. Nótese que las áreas relativas son coherentes con los resultados numéricos.

2 La consideración de proceso politrópico es significativa. Si la relación presión–volumen dada se hubiese obtenido como un ajuste experimental de datos presión–volumen, el valor de $\int p\,dV$ hubiera proporcionado una estimación plausible del trabajo sólo cuando la presión medida fuese esencialmente igual a la ejercida en la cara interna del pistón.

3 Obsérvese el uso de los factores de conversión aquí y en el apartado (b).

4 No es necesario identificar el gas (o líquido) contenido dentro del dispositivo cilindro–pistón. Los valores calculados para W quedan determinados por el recorrido del proceso y los estados extremos. Sin embargo, si se desean calcular otras propiedades tales como la temperatura, deben ser conocidas tanto la naturaleza como la cantidad de la sustancia para poder utilizar las relaciones adecuadas entre las propiedades de dicha sustancia en particular.

2.2.3 EJEMPLOS ADICIONALES DE TRABAJO

Para ampliar nuestra comprensión del concepto de trabajo, consideraremos ahora brevemente algunos otros ejemplos.

Alargamiento de una barra. Sea un sistema consistente en una barra bajo tensión, según muestra la Fig. 2.9. La barra está fija en $x = 0$, y se aplica una fuerza F en el otro extremo. Representemos a la fuerza por $F = \sigma A$, donde A es el área de la sección de la barra y σ es el esfuerzo *normal que actúa en el extremo* de la barra. El trabajo hecho cuando el extremo de la barra se desplaza una distancia dx viene dado por $\delta W = -\sigma A\,dx$. El signo menos es necesario ya que el trabajo se hace *sobre* la barra cuando dx es positivo. El trabajo para un cambio de longitud desde x_1 a x_2 se calcula integrando:

$$W = -\int_{x_1}^{x_2} \sigma A\,dx \tag{2.18}$$

La Ec. 2.18 para un sólido es la equivalente de la Ec. 2.17 para un gas en una expansión o compresión.

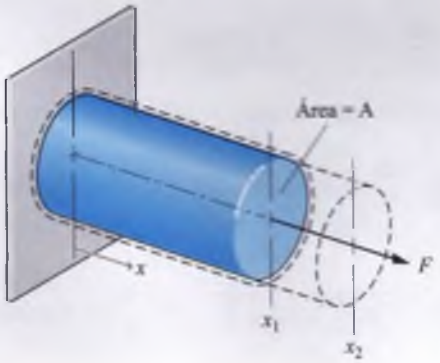


Figura 2.9 Alargamiento de una barra.

Extensión de una película de líquido. La Fig. 2.10 muestra un sistema que consiste en una película líquida suspendida sobre un cuadro de alambre. Las dos superficies de la película soportan la capa delgada de líquido en el interior debido a la *tensión superficial* producida por las fuerzas microscópicas entre las moléculas próximas a la interfase líquido–aire. Estas fuerzas dan lugar a una fuerza perpendicular a cualquier línea en la superficie, medible macroscópicamente. La fuerza por unidad de longitud a lo largo de tal línea es la tensión superficial. Si llamamos τ a la tensión superficial *que actúa en el alambre móvil*, la fuerza F indicada en la figura puede expresarse como $F = 2l\tau$, donde el factor 2 se introduce por ser dos las superficies de la película que actúan sobre el alambre. Si el alambre móvil se desplaza una distancia dx, el trabajo viene dado por $\delta W = -2l\tau\, dx$. El signo menos es necesario porque el trabajo se hace *sobre* el sistema cuando dx es positiva. Correspondiendo al desplazamiento dx hay un cambio en el área total de la superficie en contacto con el alambre, $d\mathrm{A} = 2l\, dx$, de modo que la expresión para el trabajo puede escribirse también como $\delta W = -\tau\, d\mathrm{A}$. El trabajo para un aumento en el área de la superficie desde A_1 a A_2 se calcula integrando esta expresión

$$W = -\int_{\mathrm{A}_1}^{\mathrm{A}_2} \tau\, d\mathrm{A} \tag{2.19}$$

Potencia transmitida por un eje. Un eje giratorio es un elemento frecuente en las máquinas. Consideremos un eje que gira con velocidad angular ω y ejerce un momento $\mathcal{T}$ sobre su entorno. Expresemos dicho momento en términos de la fuerza tangencial F_t y del radio R: $\mathcal{T} = F_t R$. La velocidad en el punto de aplicación de la fuerza es $C = R\omega$, donde ω se da en radianes por unidad de tiempo. Usando estas relaciones se obtiene con la Ec. 2.13 una expresión para la *potencia* transmitida por el eje a su entorno:

$$\dot{W} = F_t\, C = (\mathcal{T}/R)(R\omega) = \mathcal{T}\omega \tag{2.20}$$

Un caso relativo a la agitación de un gas mediante una rueda de paletas se ha considerado en el análisis de la figura 2.3.

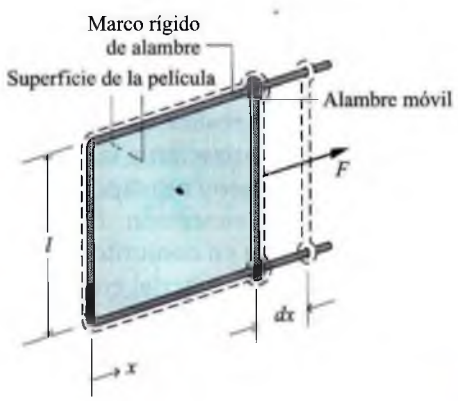


Figura 2.10 Extensión de una película líquida.

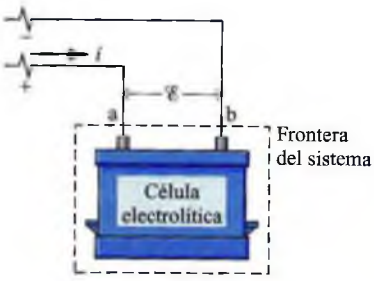


Figura 2.11 Célula electrolítica utilizada para explicar el trabajo eléctrico.

Trabajo eléctrico. La Fig. 2.11 muestra un sistema que consiste en una celda electrolítica. La celda está conectada a un circuito externo a través del que se le suministra una corriente eléctrica. El trabajo se hace sobre el sistema cuando los electrones cruzan su frontera en respuesta a la fuerza asociada con un campo eléctrico. Macroscópicamente, el flujo de electrones se manifiesta como una corriente eléctrica, i, originada por la diferencia de potencial eléctrico $\mathscr{E}$ existente entre los terminales a y b. Que este tipo de interacción puede clasificarse como trabajo se deduce del criterio termodinámico dado previamente: independientemente de la naturaleza del sistema en estudio, puede considerarse que la corriente podría suministrarse a un motor eléctrico para que elevara una masa en el entorno, visto en el análisis de la Fig. 2.3.

La velocidad a la que el trabajo se ejecuta, o sea la potencia, es

$$\dot{W} = -\mathscr{E} i \tag{2.21}$$

Puesto que la corriente i es igual a dZ/dt, el trabajo puede expresarse en forma diferencial según

$$\delta W = -\mathscr{E}\, dZ \tag{2.22}$$

donde dZ es la cantidad de carga eléctrica que fluye al sistema. El signo menos es necesario debido al convenio de signos establecido antes para el trabajo. Cuando la potencia se calcula en watios, y la unidad de corriente es el amperio (una unidad básica SI), la unidad de potencial eléctrico es el voltio, definido como 1 watio por amperio.

Trabajo debido a la polarización o a la magnetización. Nos referimos a continuación, brevemente, a los tipos de trabajo que pueden hacerse sobre sistemas presentes en campos eléctricos o magnéticos, conocidos como trabajos de polarización y magnetización, respectivamente. Desde el punto de vista microscópico, los dipolos eléctricos de los dieléctricos ofrecen resistencia a la rotación, de modo que se realiza trabajo cuando son alineados por un campo eléctrico. De modo similar, los dipolos magnéticos presentan resistencia a la rotación, de modo que se realiza trabajo sobre ciertos materiales cuando su magnetización se modifica. La polarización y la magnetización dan lugar a cambios detectables *macroscópicamente* en el momento dipolar total cuando las partículas que constituyen el material cambian de alineación. En estos casos el trabajo se asocia con fuerzas que actúan sobre el sistema en conjunto por los campos existentes en el entorno. Las fuerzas que actúan sobre el material en el interior del sistema se llaman *fuerzas internas.* Para tales fuerzas el desplazamiento apropiado para evaluar el trabajo es el desplazamiento de la materia sobre el que la fuerza interior actúa. Las fuerzas que actúan en la frontera se llaman *fuerzas superficiales.* Los

ejemplos de trabajo hecho por fuerzas superficiales incluyen la expansión o compresión de un gas (o líquido) y el alargamiento de un sólido.

2.2.4 OTROS EJEMPLOS DE TRABAJO EN PROCESOS CUASIESTÁTICOS

Además de gases o líquidos en un dispositivo cilindro–pistón, también otros sistemas pueden considerarse sometidos a procesos de tipo cuasiestático. En tales casos, para aplicar el concepto de proceso cuasiestático es necesario imaginar una *situación ideal* en la que las fuerzas externas que actúen sobre el sistema varíen tan poco que la pérdida de equilibrio resultante sea infinitesimal. Como consecuencia, el sistema ejecuta un proceso en el que nunca se aparta significativamente del equilibrio termodinámico.

El alargamiento de una barra y el de una superficie líquida pueden considerarse que ocurren de modo cuasiestático por analogía directa con el caso del cilindro–pistón. Para la barra de la Fig. 2.9 la fuerza externa puede aplicarse de tal forma que difiera sólo ligeramente de la fuerza interna que se le opone. El esfuerzo normal es entonces esencialmente uniforme y puede determinarse como función de la longitud instantánea: $\sigma = \sigma(x)$. De modo similar, para la película líquida de la Fig. 2.10 la fuerza externa aplicada al alambre móvil puede hacerse de modo que difiera sólo ligeramente de la fuerza ejercida por la película. Durante tal proceso, la tensión superficial es esencialmente uniforme a lo largo de la película y está relacionada con el área instantánea según: $\tau = \tau\,(A)$. En cada uno de estos casos, una vez que conocemos la relación funcional necesaria, el trabajo se puede calcular utilizando la Ec. 2.18 o la Ec. 2.19, respectivamente, en términos de las propiedades del sistema como un todo cuando éste va pasando a través de sucesivos estados de equilibrio.

Pueden también imaginarse otros sistemas sometidos a procesos cuasiestáticos. Por ejemplo, es posible considerar una célula electrolítica cargándose o descargándose de modo cuasiestático ajustando la diferencia de potencial entre los terminales de modo que sea ligeramente mayor, o ligeramente menor, que un potencial ideal llamado *fuerza electromotriz* de la célula (fem). La energía transferida en forma de trabajo al pasar una cantidad diferencial de carga, dZ, a la célula, viene dada por la relación

$$\delta W = -\mathscr{E}\, dZ \tag{2.23}$$

En esta ecuación $\mathscr{E}$ representa la fem de la célula, una propiedad intensiva de la célula, y no sólo la diferencia de potencial entre los terminales como sucedía en la Ec. 2.22.

Consideremos ahora un material dieléctrico presente en un *campo eléctrico uniforme*. La energía transferida como trabajo por el campo cuando la polarización aumenta ligeramente es

$$\delta W = -\mathbf{E} \cdot d(V\mathbf{P}) \tag{2.24}$$

donde el vector $\mathbf{E}$ es la intensidad del campo eléctrico dentro del sistema, el vector $\mathbf{P}$ es el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen y V es el volumen del sistema. Una ecuación similar para la transferencia de energía por trabajo desde un *campo magnético uniforme* cuando la magnetización aumenta ligeramente es

$$\delta W = -\mu_0 \mathbf{H} \cdot d(V\mathbf{M}) \tag{2.25}$$

donde el vector $\mathbf{H}$ es la intensidad del campo magnético dentro del sistema, el vector $\mathbf{M}$ es el momento dipolar magnético por unidad de volumen y μ_0 es una constante, la permeabilidad del vacío. El signo menos que aparece en las tres últimas ecuaciones está de acuerdo

con la convención de signos establecida previamente para el trabajo: W toma un valor negativo cuando la transferencia de energía es *hacia* el sistema.

FUERZAS Y DESPLAZAMIENTOS GENERALIZADOS

La semejanza entre las expresiones para el trabajo en los procesos cuasiestáticos considerados hasta aquí merece destacarse. En cada caso, la expresión del trabajo aparece escrita como el producto de una propiedad intensiva por la diferencial de una propiedad extensiva. Esto es evidente en la siguiente expresión, que recoge varios de estos trabajos incluidos simultáneamente en un proceso:

$$\delta W = p\,dV - \sigma\,d(Ax) - \tau\,dA - \mathscr{E}\,dZ - \mathbf{E}\cdot d(V\boldsymbol{P}) - \mu_0\mathbf{H}\cdot d(V\mathbf{M}) + \ldots \qquad (2.26)$$

y en la que los puntos suspensivos representan otros posibles productos de una propiedad intensiva por la diferencial de una propiedad extensiva relacionada con ella que permiten calcular el trabajo. Como consecuencia de la noción de trabajo como el producto de una fuerza por un desplazamiento, la propiedad intensiva en estas relaciones se llama a veces fuerza "generalizada" y la propiedad extensiva desplazamiento "generalizado", aunque las cantidades empleadas en las expresiones del trabajo no se correspondan con la idea de fuerzas y desplazamientos.

De acuerdo con la restricción de proceso cuasiestático, la Ec. 2.26 no representa todos los tipos de trabajo de interés práctico. Como ejemplo podemos recordar la rueda de paletas que agita un gas o un líquido en el interior del sistema. Cuando sucede una acción de tipo cortante, el sistema sigue necesariamente un proceso con estados de no equilibrio. Para entender de modo más correcto las implicaciones del concepto de proceso cuasiestático es preciso considerar el segundo principio de la Termodinámica, de modo que dicho concepto lo volveremos a ver en el Cap. 5, después de haber introducido dicho principio.

2.3 ENERGÍA DE UN SISTEMA

Hemos visto en la Sec. 2.1 que la energía cinética y la energía potencial gravitatoria de un sistema pueden cambiar debido al trabajo realizado por fuerzas exteriores. La definición de trabajo se ha ampliado en la Sec. 2.2 para incluir una variedad de interacciones entre un sistema y su entorno. En esta sección, el concepto ampliado de trabajo se utilizará para obtener una mejor comprensión de lo que es la energía de un sistema. El *primer principio de la Termodinámica,* que es una generalización de hechos experimentales, juega un papel central en este análisis.

2.3.1 EL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Para introducir el primer principio de la Termodinámica vamos a seleccionar de entre todos los procesos que pueden llevar a un sistema cerrado de un estado de equilibrio a otro, aquél cuyas interacciones entre sistema y entorno sean exclusivamente en forma de trabajo. Un proceso tal se denomina ***proceso adiabático,*** de acuerdo con el análisis de la Sec. 1.6.1.

proceso adiabático

Se pueden emplear muchos procesos adiabáticos distintos para unir dos estados determinados. Sin embargo, experimentalmente se obtiene que el valor del trabajo neto hecho por o sobre el sistema es el mismo para todos esos procesos adiabáticos entre los mismos

dos estados. Es decir, el valor del trabajo neto hecho por o sobre un sistema cerrado sometido a un proceso adiabático entre dos estados dados *depende solamente de los estados inicial y final* y no de los detalles del proceso adiabático. Este principio, llamado ***primer principio de la Termodinámica,*** es válido independientemente del tipo de trabajo o de la naturaleza del sistema cerrado.

primer principio de la Termodinámica

La afirmación anterior es consecuencia de la evidencia experimental iniciada con los experimentos de Joule a principios del siglo XIX. Como consecuencia de los inevitables errores experimentales resulta imposible probar, midiéndolo, que el trabajo neto es exactamente el mismo para todos los procesos adiabáticos entre los mismos estados inicial y final. Sin embargo, la consistencia de diferentes experimentos apoya esta conclusión, de modo que se adopta como un principio fundamental el que el trabajo es realmente el mismo.

2.3.2 DEFINICIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENERGÍA

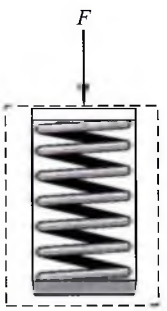
Se introduce aquí una definición general de la *variación* de energía para un sistema cerrado que evoluciona entre dos estados de equilibrio, utilizando para ello el primer principio de la Termodinámica junto con la comprobación exigida para una propiedad, presentada en la Sec. 1.3.

Puesto que el trabajo neto es el mismo para todos los procesos adiabáticos de un sistema cerrado entre un par de estados definidos, puede concluirse, de la comprobación exigida para una propiedad, que el trabajo adiabático define el cambio de alguna propiedad del sistema. A esta propiedad se la llama *energía.* Seleccionando el símbolo E para representar la energía de un sistema, la ***definición de la variación de energía*** entre dos estados será, entonces

definición de la variación de energía

$$E_2 - E_1 = -W_{ad} \tag{2.27}$$

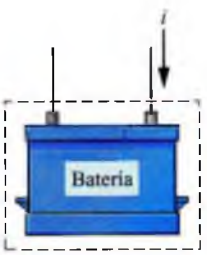
donde W_{ad} representa el trabajo neto para *cualquier* proceso adiabático entre dichos estados. El signo menos delante del término trabajo en la Ec. 2.27 está de acuerdo con el convenio de signos definido previamente.



Puesto que se puede asignar cualquier valor arbitrario E_1 a la energía de un sistema en un estado dado 1, no puede atribuirse ningún significado especial al valor de la energía en el estado 1 o en *cualquier* otro estado. Únicamente tienen significado las *variaciones* en la energía de un sistema.

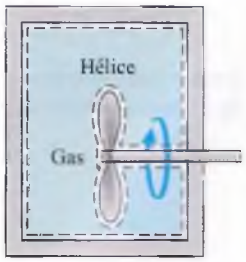
La Ec. 2.27, que proporciona dicha variación como consecuencia del trabajo hecho por el sistema o sobre él durante un proceso adiabático, es una expresión del principio de conservación de la energía para este tipo de procesos. Las ecuaciones 2.6 y 2.9 que introducen variaciones en las energías cinética y potencial gravitatoria, respectivamente, son casos especiales de la Ec. 2.27.

2.3.3 LA ENERGÍA INTERNA



El símbolo E introducido antes representa la energía *total* de un sistema. La energía total incluye la energía cinética, la energía potencial gravitatoria y otras formas de energía. Los siguientes ejemplos ilustran algunas de estas formas de energía. Podrían añadirse igualmente muchos otros ejemplos que insistieran en la misma idea.

Cuando el trabajo se realiza comprimiendo un muelle, la energía se almacena dentro del muelle. Cuando una batería se carga, la energía almacenada dentro de ella aumenta. Y



cuando un gas (o líquido) inicialmente en un estado de equilibrio dentro de un recipiente cerrado y aislado se agita vigorosamente, dejándolo luego alcanzar un estado final de equilibrio, la energía del gas ha aumentado en el proceso. En cada uno de estos ejemplos el cambio en la energía del sistema no puede atribuirse a cambios en la energía cinética o potencial gravitatoria del sistema sino que debe explicarse, por el contrario, en términos de la *energía interna.*

En la Termodinámica técnica, la variación de la energía total de un sistema se considera debido a tres contribuciones *macroscópicas*. Una es la variación de la energía cinética asociada con el movimiento del sistema *como un todo* relativo a un sistema externo de coordenadas. Otra es la variación de la energía potencial gravitatoria asociada con la posición del sistema *como un todo* en el campo gravitatorio terrestre. Las restantes variaciones de energía se incluyen en la ***energía interna*** del sistema. La *energía interna*, como la energía cinética y la potencial gravitatoria, es *una propiedad extensiva* del sistema, al igual que la energía total.

energía interna

La energía interna se representa por el símbolo U, y la variación de la energía interna en un proceso es $U_2 - U_1$. La energía interna específica se simboliza por u o $\bar{u}$, dependiendo, respectivamente, de que se exprese en base másica o en base molar.

La variación de la energía total de un sistema es

$$E_2 - E_1 = (\mathrm{EC}_2 - \mathrm{EC}_1) + (\mathrm{EP}_2 - \mathrm{EP}_1) + (U_2 - U_1)$$

o

$$\Delta E = \Delta \mathrm{EC} + \Delta \mathrm{EP} + \Delta U \qquad (2.28)$$

Todas las cantidades de la Ec. 2.28 se expresan en las unidades de energía introducidas previamente.

La identificación de la energía interna como una forma macroscópica de energía es un paso importante en el planteamiento seguido, pues define el concepto de energía en Termodinámica separándolo del correspondiente a la Mecánica. En el Cap. 3 aprenderemos a calcular variaciones de la energía interna para prácticamente todos los casos importantes, incluyendo gases, líquidos y sólidos, mediante el uso de datos empíricos.

Para reforzar nuestra comprensión de la energía interna, considérese un sistema que encontraremos con frecuencia en sucesivas secciones del libro, dicho sistema consiste en el gas contenido en un depósito. Vamos a desarrollar una ***interpretación microscópica de la energía interna*** como la energía atribuida a los movimientos y configuraciones de las moléculas individuales, átomos y partículas subatómicas que constituyen la materia del sistema. Las moléculas de gas se mueven encontrando otras moléculas o las paredes del recipiente. Una parte de la energía interna del gas es la energía cinética de *traslación* de las moléculas. Otras contribuciones a la energía interna incluyen la energía cinética debida a la *rotación* de las moléculas relativa a sus centros de masas y la energía cinética asociada con los movimientos *de vibración* dentro de las moléculas. Además, la energía se almacena en los enlaces químicos entre los átomos que constituyen las moléculas. El almacenamiento de energía en los niveles atómicos incluye energía asociada con los estados orbitales de los electrones, los espines nucleares y las fuerzas de ligadura en el núcleo. En los gases densos, en los líquidos y en los sólidos, las fuerzas intermoleculares juegan un importante papel que afecta a la energía interna.

interpretación microscópica de la energía interna

2.3.4 EL PRINCIPIO DE CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS

Hasta ahora hemos considerado de modo cuantitativo sólo aquellas interacciones entre un sistema y su entorno que pueden clasificarse como trabajo. Pero los sistemas cerrados pueden también interaccionar con su entorno en una forma que no puede identificarse como trabajo. Un gas (o líquido) contenido en un recipiente cerrado y siguiendo un proceso en el que interacciona con una llama a temperatura mucho mayor que la del gas es un ejemplo de la afirmación anterior. Este tipo de interacción se llama interacción *térmica* (calor). Un proceso que supone una interacción térmica entre un sistema y su entorno es un proceso *no adiabático*. La variación de la energía del sistema en un proceso no adiabático no puede calcularse exclusivamente en función del trabajo realizado. El objeto de esta sección es introducir el modo de evaluar cuantitativamente en términos de energía los procesos no adiabáticos. Ello nos conducirá a una expresión del principio de conservación de la energía que es particularmente conveniente para su aplicación a sistemas de interés en ingeniería.

La Fig. 2.12 muestra un proceso adiabático y dos procesos no adiabáticos *diferentes*, identificados como A y B, entre los mismos dos estados inicial y final: los estados 1 y 2. Experimentalmente se puede encontrar que el trabajo para cada uno de los dos procesos no adiabáticos será distinto del trabajo para el proceso adiabático: $W_A \neq W_{ad}$ y $W_B \neq W_{ad}$. Los trabajos para los procesos no adiabáticos pueden también ser distintos entre sí: $W_A \neq W_B$. Sin embargo, puesto que los estados inicial y final coinciden, el sistema experimentará necesariamente el mismo cambio de energía en cada uno de los procesos. Por consiguiente, para el proceso adiabático, según la Ec. 2.27, tendremos

$$E_2 - E_1 = -W_{ad}$$

pero para el proceso no adiabático, tendremos

$$E_2 - E_1 \neq -W_A, \quad E_2 - E_1 \neq -W_B$$

Para los procesos no adiabáticos el cambio en la energía del sistema no se corresponde con la energía transferida por trabajo.

Un aspecto fundamental del concepto de energía es que ésta se conserva. Así, para un sistema que experimenta exactamente el mismo cambio de energía durante los procesos no adiabáticos y el proceso adiabático, la energía *neta* transferida al sistema en cada uno de estos procesos debe ser la misma. Se deduce que la interacción térmica supone transferen-

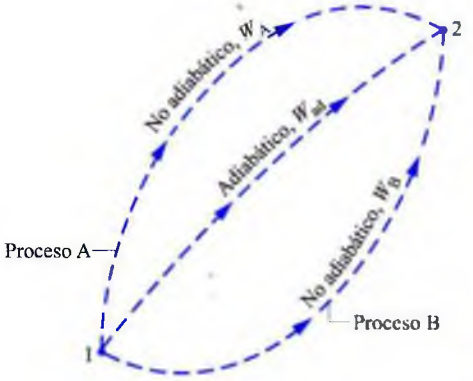


Figura 2.12 Procesos adiabáticos y no adiabáticos entre los estados 1 y 2.

cia de energía. Además, la cantidad de energía Q transferida *al* sistema cerrado por otros modos distintos del trabajo debe ser igual a la suma del cambio de energía del sistema y a la cantidad de energía transferida *desde* el sistema mediante trabajo. Es decir,

$$Q = (E_2 - E_1) + W$$

Esta expresión puede escribirse como

$$E_2 - E_1 = Q - W \tag{2.29}$$

que establece que el cambio en la energía del sistema es igual a la transferencia neta de energía al sistema, como se ha indicado antes.

conservación de la energía

La Ec. 2.29 resume el principio de ***conservación de la energía*** para sistemas cerrados de todo tipo. Numerosas evidencias experimentales sirven de soporte a esta afirmación. La aplicación de esta ecuación se discutirá en la Sec. 2.5 tras considerar con mayor profundidad en la sección siguiente la transferencia de energía representada por Q.

2.4 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA POR CALOR

La cantidad denotada por Q en la Ec. 2.29 contabiliza la cantidad de energía transferida a un sistema cerrado durante un proceso por otros medios distintos al trabajo. La experiencia enseña que una transferencia tal de energía se provoca sólo como consecuencia de una diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno y se da únicamente en la dirección del descenso de temperatura. Esta forma de transferencia de energía se llama ***transferencia de energía por calor.*** Ya que el concepto encerrado en lo anterior es muy importante en la Termodinámica técnica, esta sección está dedicada a un análisis más profundo de la transferencia de energía por calor.

transferencia de energía por calor

2.4.1 CONVENIO DE SIGNOS, NOTACIÓN Y VELOCIDAD DE TRANSFERENCIA DE CALOR

El símbolo Q representa una cantidad de energía transferida a través de la frontera de un sistema en una interacción térmica con su entorno. La transferencia de calor *hacia* el sistema se considera *positiva,* y la transferencia de calor *desde* el sistema se toma como *negativa.*

convenio de signos para la transferencia de calor

$Q > 0$: transferencia de calor *hacia* el sistema

$Q < 0$: transferencia de calor *desde* el sistema

Este ***convenio de signos*** para la transferencia de calor es el utilizado a lo largo del texto. Sin embargo, como se indicó para el trabajo, a veces resulta conveniente mostrar la dirección de la transferencia de energía por una flecha incluida en el diagrama del sistema. En este caso la transferencia de calor se considerará positiva en la dirección de la flecha. En un proceso adiabático no hay transferencia de energía por calor.

El convenio de signos para la transferencia de calor es precisamente el *contrario* al adoptado para el trabajo, donde un valor positivo de W significa una transferencia de energía *desde* el sistema al entorno. Estos signos para calor y trabajo son el legado de ingenieros y científicos que estaban preocupados fundamentalmente por máquinas de vapor y otros dispositivos que produjeran trabajo a partir de un aporte de energía por transferencia de

calor. En tales aplicaciones resultaba conveniente considerar como cantidades positivas tanto el trabajo desarrollado como la energía aportada en forma de calor.

El valor de la transferencia de calor depende de las características del proceso y no sólo de los estados extremos. Al igual que el trabajo, ***el calor no es una propiedad*** y su diferencial se escribe como δQ. La cantidad de energía transferida mediante calor para un proceso viene dada por la integral

el calor no es una propiedad

$$Q = \int_1^2 \delta Q$$

donde los límites quieren decir "desde el estado 1 al estado 2" y no se refieren a los valores del calor en dichos estados. Como para el trabajo, la noción de "calor" en un estado no tiene sentido y la integral *nunca* debería representarse como $Q_2 - Q_1$.

La ***velocidad de transferencia de calor*** neta se representa por $\dot{Q}$. En principio, la cantidad de energía transferida por calor durante un período de tiempo puede calcularse integrando desde el instante t_1 al instante t_2

velocidad de transferencia de calor

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q}\, dt \tag{2.30}$$

Para calcular la integral es necesario conocer cómo varía con el tiempo la velocidad de transferencia de calor.

En algunos casos es conveniente utilizar el *flujo* de calor, $\dot{q}$, que es la velocidad de transferencia de calor por unidad de superficie del sistema. La velocidad neta de transferencia de calor $\dot{Q}$ se relaciona con el flujo de calor $\dot{q}$ mediante la expresión integral

$$\dot{Q} = \int_A \dot{q}\, dA \tag{2.31}$$

donde A representa el área de la frontera del sistema a través de la cual se realiza la transferencia de calor.

Unidades. Las unidades para Q y $\dot{Q}$ son las mismas que las introducidas previamente para W y $\dot{W}$, respectivamente. Las unidades para el flujo de calor son las de la velocidad de transferencia de calor por unidad de superficie: kW/m^2.

2.4.2 MODOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Para calcular la transferencia de energía por calor son útiles diversos métodos basados en la experiencia. Estos métodos reconocen dos mecanismos básicos de transferencia: *conducción* y *radiación térmica*. Además, pueden obtenerse relaciones empíricas para calcular transferencias de energía que incluyan ciertos modos *combinados*. A continuación se presenta una breve descripción de cada uno de estos aspectos. Un análisis más detallado corresponde a un curso de Transferencia de calor en ingeniería, donde estos temas se estudian en profundidad.

CONDUCCIÓN

La transferencia de energía por *conducción* aparece en sólidos, líquidos y gases. Podemos pensar en la conducción como la transferencia de energía desde las partículas más ener-

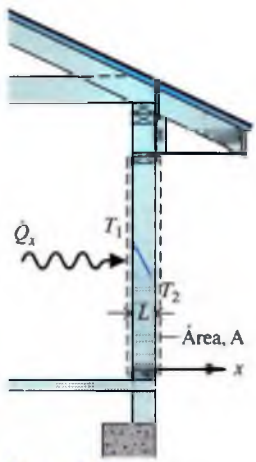


Figura 2.13 Ilustración de la ley de Fourier de la conducción.

géticas de una sustancia a las partículas adyacentes menos energéticas por las interacciones entre las partículas. La velocidad de transferencia de energía por conducción se calcula macroscópicamente por la ***ley de Fourier.*** Consideremos como ejemplo de aplicación sencilla el sistema representando en la Fig. 2.13, que muestra una pared plana de espesor L en estado estacionario, en la que la distribución de temperatura $T(x)$ varía linealmente con la posición x. La velocidad a la que la energía entra en el sistema, por conducción a través de la superficie plana A perpendicular a la coordenada x, es, por la ley de Fourier,

ley de Fourier

$$\dot{Q}_x = -\kappa A \frac{dT}{dx} \tag{2.32}$$

donde el factor de proporcionalidad κ, es una propiedad llamada *conductividad térmica.* El signo menos es consecuencia de que la energía fluye en la dirección de las temperaturas *decrecientes.* ***Por ejemplo...*** en este caso la temperatura varía linealmente; así, el gradiente de temperatura es

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{L}$$

y la velocidad de transferencia de calor en la dirección x es, entonces,

$$\dot{Q}_x = -\kappa A \left[\frac{T_2 - T_1}{L}\right] \quad \blacktriangle$$

En la Tabla A-19 se dan valores de la conductividad térmica para los materiales más frecuentes. Las sustancias como el cobre, con valores altos para la conductividad térmica, son buenos conductores, y aquellas con conductividades pequeñas (corcho y espuma de poliestireno) son buenos aislantes.

RADIACIÓN

La *radiación térmica* es emitida por la materia como resultado de cambios en las configuraciones electrónicas de los átomos o moléculas en su interior. La energía se transporta mediante ondas electromagnéticas (o fotones). A diferencia de la conducción, la radiación térmica no requiere soporte para propagarse y puede tener lugar incluso en el vacío. Las superficies sólidas, los gases y los líquidos emiten, absorben y transmiten radiación térmica en grados distintos. La velocidad a la que la energía es emitida, $\dot{Q}_e$, desde un sistema con área superficial A, se calcula macroscópicamente mediante una forma modificada de la ***ley de Stefan–Boltzmann***

ley de Stefan-Boltzman

$$\dot{Q}_e = \varepsilon \sigma A T_s^4 \tag{2.33}$$

que muestra que la radiación térmica es función de la cuarta potencia de la temperatura absoluta en la superficie, T_s. La emisividad, ε, es una propiedad de la superficie que indica la eficiencia con que radia la superficie ($0 \leq \varepsilon \leq 1{,}0$), y σ es la constante de Stefan–Boltzmann. En general, la velocidad *neta* de transferencia de energía mediante radiación térmica entre dos superficies implica relaciones complicadas entre las propiedades de dichas superficies, sus orientaciones relativas, el grado en que el medio que interviene dispersa, emite y absorbe radiación térmica, así como otros factores.

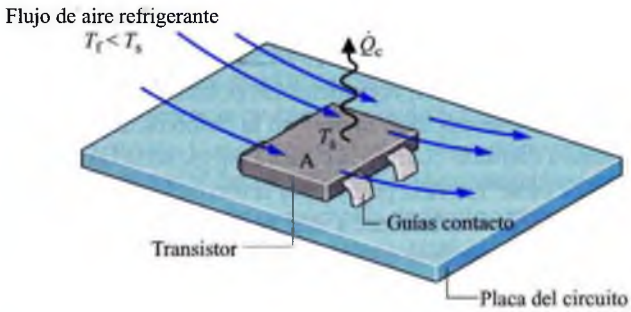


Figura 2.14 Ilustración de la ley del enfriamiento de Newton.

CONVECCIÓN

La transferencia de energía entre una superficie sólida a una temperatura T_s y un gas (o líquido) adyacente en movimiento y con otra temperatura T_f juega un papel prominente en el rendimiento de muchos dispositivos de interés práctico. Este proceso es conocido comúnmente como *convección*. Consideremos como ejemplo el sistema mostrado en la Fig. 2.14, donde T_s es mayor que T_f. En este caso la energía se transfiere en *la dirección indicada por la flecha,* por los efectos *combinados* de la conducción de calor en el seno del aire y por el propio movimiento de éste. La velocidad de transferencia de energía *desde* el sistema al fluido puede calcularse por la expresión *empírica* siguiente:

$$\dot{Q}_c = hA(T_s - T_f) \tag{2.34}$$

conocida como la ***ley de Newton del enfriamiento.*** En la Ec. 2.34, A es el área de la superficie, T_s es la temperatura de la superficie y T_f es la temperatura del fluido fuera de la superficie. El factor de proporcionalidad h se llama *coeficiente de transferencia de calor*. En sucesivas aplicaciones de la ecuación 2.34 se podrá añadir un signo menos en el segundo miembro, para acomodarla al convenio de signos de la transferencia de calor introducido en la sección 2.4.1.

ley de Newton del enfriamiento

El coeficiente de transferencia de calor *no* es una propiedad termodinámica, sino un parámetro empírico que incorpora, en las expresiones de transferencia de calor, la naturaleza del modelo de flujo del fluido próximo a la superficie, las propiedades del fluido y la geometría del sistema. Cuando un fluido es impulsado por ventiladores o bombas, el valor del coeficiente de transferencia térmica es generalmente mayor que cuando se producen movimientos relativamente lentos inducidos por el efecto de flotabilidad. Estas dos categorías generales se denominan convección *forzada* y *libre* (o natural), respectivamente. La Tabla 2.1 proporciona algunos valores típicos del coeficiente de transferencia de calor por convección para conveccion natural y forzada.

Tabla 2.1 Valores típicos del coeficiente de transferencia de calor.

Aplicaciones	h ($W/m^2 \cdot K$)	h ($Btu/h \cdot ft^2 \cdot °R$)
Convección natural		
Gases	2–25	0,35–4,4
Líquidos	50–1000	8,8–180
Convección forzada		
Gases	25–250	4,4–44
Líquidos	50–20.000	8,8–3500

2.4.3 CONCLUSIÓN

El primer paso en un análisis termodinámico es definir el sistema. Sólo después de que la frontera del sistema ha quedado especificada se pueden considerar las posibles interacciones en forma de calor con el entorno, pues éstas se calculan *siempre* en la frontera del sistema. Coloquialmente, el término *calor* se utiliza a menudo cuando la palabra *energía* sería la correcta termodinámicamente. Por ejemplo, puede oirse "cierra la puerta, por favor, o el 'calor' se escapará." En *Termodinámica* el término calor se refiere solamente a uno de los modos por los que se transfiere la energía. No se refiere a lo que se transfiere entre los sistemas o a lo que se almacena en su interior. Es la energía la que se transfiere y se almacena, pero no el calor.

A veces puede ignorarse la transferencia de energía mediante calor a un sistema o desde él. Esto puede ocurrir por varias razones relacionadas con los mecanismos de transferencia de calor discutidos antes. Puede suceder que el material que rodea al sistema sea un buen aislante. O que la transferencia no sea significativa porque la diferencia de temperaturas entre el sistema y su entorno sea pequeña. Una tercera razón es que el área puede no ser suficiente para permitir que se dé una transferencia de calor significativa. Cuando la transferencia de calor se desprecia es porque son aplicables una o más de estas consideraciones.

En las siguientes discusiones o bien se da el valor de Q, o bien es desconocido en el análisis. Cuando Q es conocido, puede considerarse que el valor ha sido determinado por los métodos introducidos antes. Cuando Q es desconocido, su valor se calculará usando el *balance de energía* que se estudia a continuación.

2.5 EL BALANCE DE ENERGÍA PARA SISTEMAS CERRADOS

El objeto de esta sección es discutir la aplicación de la Ec. 2.29, que es simplemente una expresión del principio de conservación de la energía para sistemas cerrados. La ecuación puede establecerse en palabras del siguiente modo:

Variación de la cantidad de energía contenida dentro del sistema durante un cierto intervalo de tiempo	=	Cantidad *neta* de energía transferida *al* sistema a través de su frontera por transferencia de *calor* durante dicho intervalo de tiempo	−	Cantidad *neta* de energía transferida *fuera* del sistema a través de su frontera por *trabajo* durante dicho intervalo de tiempo

La afirmación anterior enfatiza, con palabras, que la Ec. 2.29 es simplemente un balance contable para la energía, un balance de energía. Dicho balance requiere que, en cualquier proceso de un sistema cerrado, la energía del sistema aumente o disminuya en una cantidad igual a la transferencia neta de energía a través de su frontera.

Introduciendo la Ec. 2.28 en la Ec. 2.29 se obtiene una forma alternativa del ***balance de energía:***

balance de energía

$$\Delta EC + \Delta EP + \Delta U = Q - W \tag{2.35}$$

Esta ecuación muestra que una transferencia de energía a través de la frontera del sistema se manifestará por el cambio de una o más de las distintas formas macroscópicas de energía: energía cinética, energía potencial gravitatoria y energía interna. Todas las referencias previas a la energía como una magnitud conservativa son casos especiales de esta ecuación, como comprobaremos enseguida.

La expresión *cantidad neta* utilizada en la exposición anterior del balance de energía debe interpretarse cuidadosamente, pues pueden darse transferencias de energía por calor o trabajo simultáneamente en distintos puntos de la frontera de un sistema. En algunos de ellos la transferencia de energía puede ser *hacia* el sistema, mientras que en otros puede ser *desde* el sistema. Los dos términos en el segundo miembro del balance reflejan los resultados *netos* de todas las transferencias de energía por calor o trabajo, respectivamente, que han ocurrido durante el intervalo de tiempo considerado. Nótese que los signos algebraicos delante de los términos calor y trabajo son diferentes. Esto es consecuencia del convenio de signos adoptado previamente. Delante de W en la Ec. 2.35 aparece un signo *menos* porque la transferencia de energía por trabajo *desde* el sistema *hacia* el entorno se ha tomado como positiva. Delante de Q aparece un signo *más* porque se ha considerado positiva la transferencia térmica de energía *hacia* el sistema *desde* el entorno.

FORMAS DEL BALANCE DE ENERGÍA

Se pueden escribir distintas expresiones para el balance de energía. Por ejemplo, su expresión diferencial es

$$dE = \delta Q - \delta W \tag{2.36}$$

donde dE es la diferencial de una propiedad, la energía. Puesto que Q y W no son propiedades sus diferenciales se escriben como δQ y δW, respectivamente.

El balance de energía puede también escribirse en forma de balance de potencia. Para ello basta dividir por el intervalo de tiempo Δt, obteniéndose así una expresión para la velocidad *media* de variación de la energía en función de las velocidades *medias* de transferencia de energía por calor y trabajo, durante un intervalo de tiempo Δt:

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{Q}{\Delta t} - \frac{W}{\Delta t}$$

Así, en el límite, cuando Δt tiende a cero,

$$\lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{\Delta E}{\Delta t}\right) = \lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{Q}{\Delta t}\right) - \lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{W}{\Delta t}\right)$$

y el ***balance de energía en términos de potencia*** queda como

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} \tag{2.37}$$

balance de energía en términos de potencia

El balance de energía en términos de potencia, expresado mediante palabras, es

Velocidad de variación de la energía contenida dentro del sistema *en el instante t*	=	*Velocidad* neta a la que la energía es transferida hacia el sistema por calor *en el instante t*	−	*Velocidad* neta a la que la energía es transferida fuera del sistema por trabajo *en el instante t*

Puesto que la velocidad de variación de la energía viene dada por

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d\mathrm{EC}}{dt} + \frac{d\mathrm{EP}}{dt} + \frac{dU}{dt}$$

la Ec. 2.37 puede expresarse de modo alternativo como

$$\frac{d\mathrm{EC}}{dt} + \frac{d\mathrm{EP}}{dt} + \frac{dU}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} \tag{2.38}$$

Las Ec. 2.35 a 2.38 suministran formas distintas del balance de energía que pueden resultar puntos adecuados de arranque para aplicar el principio de conservación de la energía a sistemas cerrados. En el Cap. 4 el principio de conservación de la energía se expresará en forma adecuada al análisis de volúmenes de control (sistemas abiertos). Cuando se aplica el balance de energía en *cualquiera* de sus formas es importante extremar la precaución tanto en los signos como en las unidades y distinguir cuidadosamente entre velocidades y cantidades. Además, es importante ver que la localización de la frontera del sistema puede ser significativa para determinar si una transferencia de energía en particular debe considerarse como calor o trabajo.

Por ejemplo... consideremos la Fig. 2.15, en la que se recogen tres sistemas alternativos que incluyen una cantidad de gas (o líquido) en un recipiente rígido y bien aislado. En la Fig. 2.15*a*, el sistema es el propio gas. Como hay un flujo de corriente a través de la placa

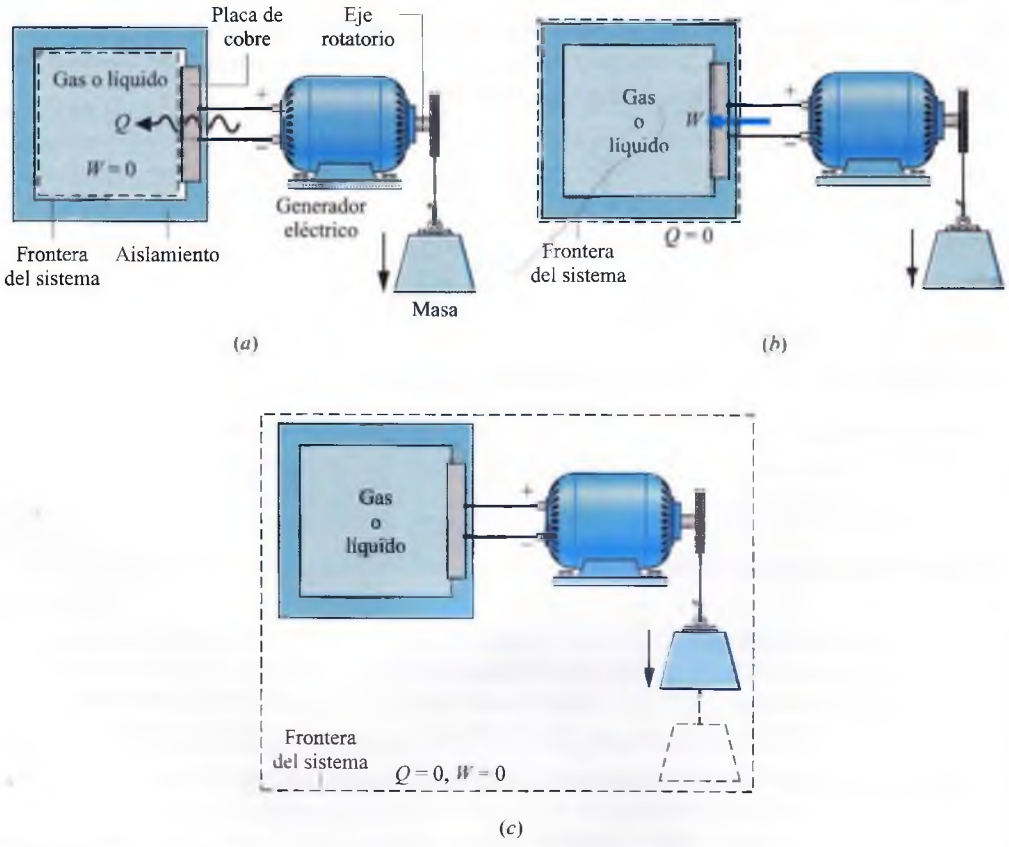


Figura 2.15 Distintas opciones para la frontera de un sistema.

de cobre, hay una transferencia de energía desde la placa de cobre al gas. Puesto que la transferencia de energía es una consecuencia de la diferencia de temperaturas entre la placa y el gas, la clasificaremos como transferencia de calor. A continuación nos referiremos a la Fig. 2.15*b*, donde se ha elegido la frontera de modo que incluya la placa de cobre. Se deduce de la definición termodinámica de trabajo que la transferencia de energía que ocurre, cuando la corriente cruza la frontera de este sistema, debe considerarse como trabajo. Por último, en la Fig. 2.15*c*, la frontera se define de modo que no hay transferencia de energía en ninguna de sus formas. ▲

Comentario final. Hasta aquí hemos insistido en el hecho de que las cantidades simbolizadas por W y Q en las ecuaciones anteriores representan transferencias de *energía* y no transferencias de trabajo y calor, respectivamente. Los términos trabajo y calor representan diferentes *modos* por los que la energía es transferida y no *aquello* que es transferido. Sin embargo, por razones de economía en la expresión, W y Q se utilizarán a menudo, en discusiones sucesivas, simplemente como trabajo y calor, respectivamente. Esta forma de hablar más coloquial es utilizada frecuentemente en el ámbito de la ingeniería.

EJEMPLOS

Los ejemplos que siguen aportan muchas ideas importantes en relación con la energía y el balance de energía. Deberían estudiarse cuidadosamente y utilizar métodos equivalentes para resolver los problemas propuestos al final del capítulo.

Cuando un sistema sufre un proceso en el cual las variaciones de energía cinética y potencial son importantes, se debe poner especial cuidado en utilizar un conjunto de unidades consistente. ***Por ejemplo...*** para ilustrar el uso adecuado de las unidades en el cálculo de tales términos, consideremos un sistema de 1 kg de masa cuya velocidad pasa de 15 m/s a 30 m/s a la vez que desciende 10 m en un lugar cuya g es igual a 9,7 m/s^2. Entonces

$$\begin{aligned}
\Delta EC &= \frac{1}{2} m(V_2^2 - V_1^2) \\
&= \frac{1}{2}(1\,\text{kg})\left[\left(30\,\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2 - \left(15\,\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2\right]\left|\frac{1\,\text{N}}{1\,\text{kg}\cdot\text{m/s}^2}\right|\left|\frac{1\,\text{kJ}}{10^3(\text{N}\cdot\text{m})}\right| \\
&= 0{,}34\ \text{kJ} \\
\Delta EP &= mg(z_2 - z_1) \\
&= (1\,\text{kg})\left(9{,}7\,\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right)(-10\ \text{m})\left|\frac{1\,\text{N}}{1\,\text{kg}\cdot\text{m/s}^2}\right|\left|\frac{1\,\text{kJ}}{10^3(\text{N}\cdot\text{m})}\right| \\
&= -0{,}10\ \text{kJ} \quad ▲
\end{aligned}$$

En este libro la mayor parte de las aplicaciones del balance de energía no incluyen cambios significativos de las energías cinética o potencial. Así, para facilitar las soluciones de muchos ejemplos y problemas de final de capítulo, se indica habitualmente en la definición del problema que tales cambios pueden despreciarse. Si esto no se señala explícitamente, se deberá decidir, a partir del análisis del problema, cómo conviene manejar los términos de energía cinética y potencial en el balance de energía.

Procesos en sistemas cerrados. Los dos ejemplos siguientes muestran el uso del balance de energía para procesos en sistemas cerrados. En estos ejemplos se proporcionan datos de la energía interna. En el Cap. 3 veremos como obtener datos de propiedades térmicas usando tablas, gráficas, ecuaciones y programas informáticos.

Ejemplo 2.2

PROBLEMA ENFRIAMIENTO DE UN GAS EN UN SISTEMA CILINDRO-PISTÓN

Cuatro kilogramos de un cierto gas están contenidos dentro de un dispositivo cilindro-pistón. El gas sufre un proceso para el que la relación presión-volumen es

$$pV^{1,5} = constante$$

La presión inicial es 3 bar, el volumen inicial es 0,1 m^3, y el volumen final es 0,2 m^3. La variación en la energía interna específica del gas en este proceso es $u_2 - u_1 = -4{,}6$ kJ/kg. No hay cambios significativos en las energías cinética y potencial. Determínese la transferencia neta de calor durante el proceso, en kJ.

SOLUCIÓN

Conocido: Un gas dentro de un dispositivo cilindro–pistón sufre un proceso de expansión para el que se especifican la relación presión–volumen y el cambio en la energía interna específica.

Se debe hallar: La transferencia neta de calor en el proceso.

Datos conocidos y diagramas:

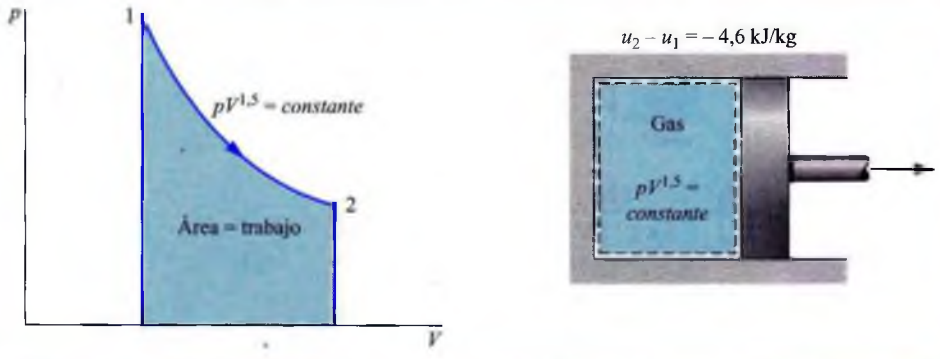


Figura E2.2

Consideraciones e hipótesis:

1. El gas es un sistema cerrado.
2. La expansión es un proceso de ecuación $pV^{1,5} = constante$.
3. No hay cambios en las energías cinética o potencial del sistema.

Análisis: El balance de energía para el sistema cerrado toma la forma

$$\Delta EC^{0} + \Delta EP^{0} + \Delta U = Q - W$$

donde las energías cinética y potencial se anulan por la hipótesis 3. Así, escribiendo ΔU en términos de las energías internas específicas, el balance de energía se transforma en

$$m(u_2 - u_1) = Q - W$$

donde m es la masa del sistema. Despejando Q,

$$Q = m(u_2 - u_1) + W$$

El valor del trabajo para este proceso se calcula en la solución de la parte (a) del ejemplo 2.1: $W = +17{,}6$ kJ. El cambio en la energía interna se obtiene sustituyendo los datos en

$$\Delta U = m(u_2 - u_1) = 4 \text{ kg}\left(-4{,}6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) = -18{,}4 \text{ kJ}$$

Sustituyendo valores

$$Q = \Delta U + W = -18{,}4 + 17{,}6 = -0{,}8 \text{ kJ}$$

1 La relación dada entre la presión y el volumen permite representar el proceso mediante un recorrido mostrado en el diagrama adjunto. El área bajo la curva representa el trabajo. Puesto que ni W ni Q son propiedades, sus valores dependen de los detalles del proceso y no se pueden determinar sólo a partir de los estados extremos.

2 El signo menos para el valor de Q indica que se ha transferido una cantidad neta de energía desde el sistema al entorno mediante transferencia de calor.

En el siguiente ejemplo seguimos el análisis realizado en torno a la Fig. 2.15 considerando dos enfoques alternativos para la frontera con dos sistemas distintos. Este ejemplo destaca la necesidad de una cuidadosa contabilidad para las interacciones de calor y trabajo que se producen en la frontera al evaluar las variaciones de energía.

Ejemplo 2.3

PROBLEMA DOS ENFOQUES CON SISTEMAS ALTERNATIVOS

Un cilindro-pistón vertical que contiene aire tiene una resistencia eléctrica incorporada. La atmósfera ejerce una presión de 1,013 bar sobre el pistón que tiene una masa de 45 kg y una superficie de 0,1 m^2. Se hace circular una corriente por la resistencia y el volumen aumenta lentamente en 0,05 m^3 mientras su presión permanece constante. La masa de aire es de 0,28 kg y su energía interna específica se incrementa en 42 kJ/kg. El aire y el pistón permanecen en reposo antes y tras el calentamiento. Paredes y pistón, que está construido con un material cerámico compuesto, son buenos aislantes. No hay rozamiento entre pistón y cilindro y la gravedad vale $g = 9{,}8$ m/s^2. Determínese la transferencia de calor desde la resistencia al aire, en kJ, para un sistema que contiene **(a)** solamente el aire, **(b)** el aire y el pistón.

SOLUCIÓN

Conocido: Se tienen los datos del aire en el cilindro-pistón con la resistencia eléctrica.

Se debe hallar: La cantidad de calor transferido al aire por la resistencia en cada uno de los casos considerados.

Datos conocidos y diagramas:

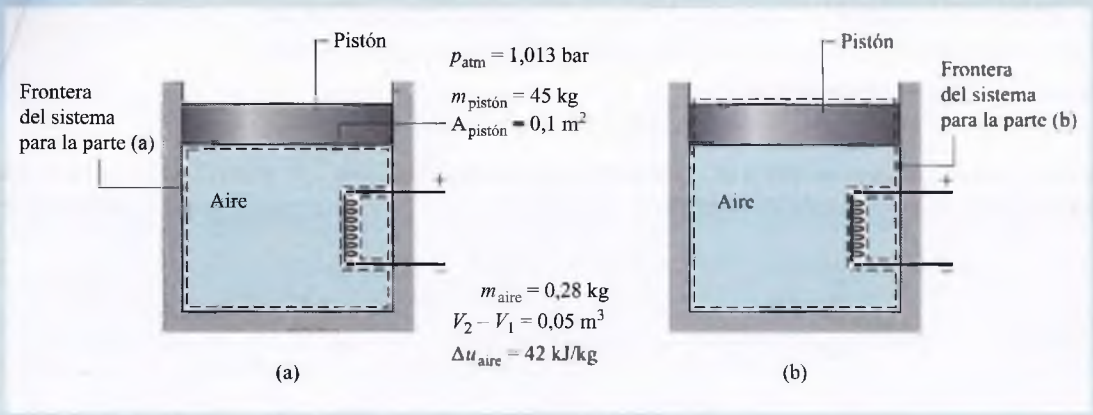


Figura E2.3

Consideraciones e hipótesis:

1. Se consideran dos sistemas distintos, como muestran los esquemas.
2. La única transferencia de calor significativa corresponde a la cesión de la resistencia al aire, mientras el aire se expande lentamente y la presión permanece constante.
3. No hay cambios en la energía cinética. La energía potencial del aire sufre un cambio despreciable y la energía interna del pistón no cambia, pues es un buen aislante.
4. La fricción entre el cilindro y el pistón es despreciable.
5. La aceleración de la gravedad es constante e igual a 9,8 m/s^2.

Análisis:

(a) Tomando el aire como sistema, el balance de energía, Ec. 2.35, con la hipótesis 3 toma la forma

$$\cancel{\Delta EC}^{0} + \cancel{\Delta EP}^{0} + \Delta U = Q - W$$

O, despejando Q

$$Q = W + \Delta U_{aire}$$

En este sistema el trabajo lo realiza la fuerza de la presión p que actúa sobre la *base* del pistón conforme se expande el aire. Con la Ec. 2.17 y la hipótesis de presión constante

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\, dV = p(V_2 - V_1)$$

Para calcular la presión p, usamos el balance de fuerzas sobre el pistón que se mueve lentamente y sin rozamiento. La fuerza hacia arriba ejercida por el aire en la *base* del pistón iguala al peso del pistón más la fuerza hacia abajo ejercida por la atmósfera actuando en la *parte superior* del pistón. La expresión será:

$$pA_{pistón} = m_{pistón}\, g + p_{atm}\, A_{pistón}$$

Despejando p y sustituyendo valores

$$p = \frac{m_{pistón}\, g}{A_{pistón}} 1\, p_{atm} =$$

$$= \frac{(45\text{ kg})\,(9{,}8\text{ m/s}^2)}{0{,}1\text{ m}^2} \cdot \left|\frac{1\text{ bar}}{10^5\text{ Pa}}\right| 1\,1{,}013\text{ bar} = 1{,}057\text{ bar}$$

Así, el trabajo es

$$W = p\,(V_2 - V_1)$$
$$= 1{,}057 \text{ bar} \cdot \left| \frac{100 \text{ kPa}}{1 \text{ bar}} \right| \cdot 0{,}05 \text{ m}^3 = 5{,}285 \text{ kJ}$$

Con $\Delta U_{\text{aire}} = m_{\text{aire}}\,(\Delta u_{\text{aire}})$, el calor transferido es

$$Q = W + m_{\text{aire}}\,(\Delta u_{\text{aire}}) = 5{,}285 \text{ kJ} + 0{,}28 \text{ kg} \cdot 42 \text{ kJ/kg} = 17{,}045 \text{ kJ}$$

(b) Consideremos a continuación el sistema formado por el aire y el pistón. La variación de energía del sistema total es la suma de las variaciones de energía del aire y del pistón. Así, el balance de energía, Ec. 2.35, queda

$$\left(\cancel{\Delta EC}^{\,0} + \cancel{\Delta EP}^{\,0} + \Delta U\right)_{\text{aire}} + \left(\cancel{\Delta EC}^{\,0} + \cancel{\Delta EP}^{\,0} + \Delta U\right)_{\text{pistón}} = Q - W$$

donde los términos indicados se anulan por la consideración 3. Despejando Q

$$Q = W + (\Delta EP)_{\text{pistón}} + (\Delta U)_{\text{aire}}$$

En este sistema, el trabajo se hace en la *parte superior* del pistón, conforme éste empuja hacia arriba a la atmósfera que le rodea. Aplicando la Ec. 2.17

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = p_{\text{atm}}(V_2 - V_1)$$
$$= 1{,}013 \text{ bar} \cdot \left| \frac{100 \text{ kPa}}{1 \text{ bar}} \right| \cdot 0{,}05 \text{ m}^3 = 5{,}065 \text{ kJ}$$

La variación de altura, Δz, requerida para evaluar la variación de energía potencial del pistón puede hallarse a partir de la variación de volumen del aire y el área de la base del pistón

$$\Delta z = \frac{V_2 - V_1}{A_{\text{pistón}}} = \frac{0{,}05 \text{ m}^3}{0{,}01 \text{ m}^2} = 0{,}5 \text{ m}$$

Así, la variación de energía potencial del pistón es

$$(\Delta EP)_{\text{pistón}} = m_{\text{pistón}}\, g\, \Delta z = (45 \text{ kg}) \cdot \left(9{,}8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right) \cdot (0{,}5 \text{ m}) \cdot \left| \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right| = 0{,}22 \text{ kJ}$$

Finalmente

$$Q = W + (\Delta EP)_{\text{pistón}} + m_{\text{aire}}\,\Delta u_{\text{aire}} = 5{,}065 \text{ kJ} + 0{,}22 \text{ kJ} + (0{,}28 \text{ kg})\left(42 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) = 17{,}045 \text{ kJ}$$

lo que coincide con el resultado obtenido en el apartado (a).

---

1 Con el cambio en la altura del centro de masas del aire, su energía potencial aumenta en torno a 1 J, cantidad que puede ignorarse en este caso. El cálculo se propone como ejercicio.

2 Aunque el valor de Q es el mismo para cada sistema, conviene observar que los valores de W son diferentes. Obsérvese también que, en consecuencia, los cambios de energía difieren, dependiendo si el sistema incluye solamente al aire o al aire y al pistón conjuntamente.

Funcionamiento en régimen estacionario. Un sistema está en estado estacionacionario si ninguna de sus propiedades varían con el tiempo (Sec. 1.3). Muchos dispositivos operan en régimen estacionario o muy próximo a él; esto significa que las variaciones de sus propiedades con el tiempo son tan pequeñas que pueden despreciarse.

Ejemplo 2.4

PROBLEMA CAJA DE CAMBIOS EN ESTADO ESTACIONARIO

Una caja de cambios que funciona en régimen estacionario recibe 60 kW a través del eje de alta velocidad y suministra potencia a través del eje de baja velocidad. La caja de cambios, como sistema, cede calor por convección de acuerdo con

$$\dot{Q} = -hA(T_f - T_0)$$

donde h = 0,171 kW/m^{2}K es el coeficiente de transferencia de calor, A = 1,0 m^2 es el área de la superficie externa, T_f = 300 K (27°C) es la temperatura uniforme de la superficie externa, y T_0 = 293 K (20°C) es la temperatura uniforme del entorno alejado de la inmediata vecindad de la caja de engranajes. Calcúlese, para la caja de cambios, la velocidad de transferencia de calor y la potencia entregada a través del eje de salida, todo ello en kW.

SOLUCIÓN

Conocido: Una caja de cambios funciona en estado estacionario. Se conoce la potencia de entrada a través del eje de alta velocidad. También se conoce una expresión que nos permitirá calcular la velocidad de transferencia de calor al ambiente.

Se debe hallar: La velocidad de transferencia de calor y la potencia entregada a través del eje de salida, todo ello en kW.

Datos conocidos y diagramas:

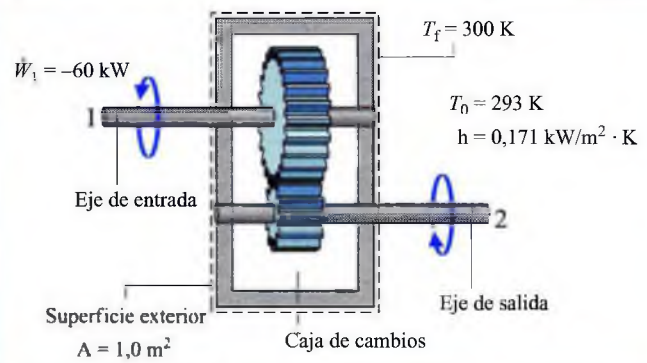


Figura E2.4

Consideraciones e hipóteisis: Se considera que la caja de cambios es un sistema cerrado y que funciona en estado estacionario.

Análisis: Usando la expresión dada para $\dot{Q}$, junto con los datos conocidos, se tiene

❶

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= -hA\,(T_f - T_0)\\ &= -\left(0{,}071\,\frac{kW}{m^2 \cdot K}\right)(1{,}0\ m^2)\,(300 - 293)\ K\\ &= -1{,}2\ kW\end{aligned}$$

El signo menos de $\dot{Q}$ indica que la energía sale fuera de la caja de cambios por transferencia de calor.

El balance de energía, Ec. 2.37, se reduce en situación estacionaria a

$$\cancel{\frac{dE}{dt}}^{0} = \dot{Q} - \dot{W} \quad \text{o} \quad \dot{W} = \dot{Q}$$

El término $\dot{W}$ representa la potencia *neta* del sistema. La potencia neta es la suma de $\dot{W}_1$ y la potencia que sale del sistema $\dot{W}_2$.

$$\dot{W} = \dot{W}_1 + \dot{W}_2$$

Con esta expresión para $\dot{W}$, el balance de energía queda

$$\dot{W}_1 + \dot{W}_2 = \dot{Q}$$

Despejando $\dot{W}_2$ y sustituyendo $\dot{Q} = 1{,}2$ kW y $\dot{W}_1 = -60$ kW, donde el signo menos indica que a través del eje de entrada se comunica energía *dentro* del sistema. Tendremos

$$\begin{aligned} \dot{W}_2 &= \dot{Q} - \dot{W}_1 \\ &= (-1{,}2 \text{ kW}) - (-60 \text{ kW}) \\ &= +58{,}8 \text{ kW} \end{aligned}$$

El signo positivo de $\dot{W}_2$ indica que la energía se transfiere desde el sistema al exterior a través del eje de salida como era de esperar.

---

1. La transferencia de energía por trabajo en este sistema sucede por dos vías diferentes y los signos asociados con ellas difieren.
2. En estado estacionario, la velocidad de transferencia de calor desde la caja de cambios da cuenta de la diferencia entre la potencia que entra y la que sale. Esto puede resumirse en la siguiente "hoja de balances" en términos de cantidades:

Entrada	Salida
60 kW (eje de entrada)	58,8 kW (eje de salida)
	1,2 kW (transferencia de calor)
Total: 60 kW	60 kW

Ejemplo 2.5

PROBLEMA UN CHIP DE SILICIO EN ESTADO ESTACIONARIO

Un chip de silicio que mide 5 mm de lado y 1 mm de espesor se encastra sobre un sustrato de cerámica. En estado estacionario el chip se alimenta con una potencia de 0,225 W. La superficie superior del chip se pone en contacto con un refrigerante cuya temperatura es 20°C. El coeficiente de transferencia de calor por convección entre el refrigerante y la superficie del chip es 150 $W/m^2 \cdot K$. Si la transferencia por conducción entre el chip y el sustrato es despreciable, determínese la temperatura superficial del chip, en °C.

SOLUCIÓN

Conocido: Un chip de silicio de dimensiones conocidas se expone a la acción de un refrigerante sobre su cara superior. Se conocen la potencia eléctrica de alimentación y el coeficiente de transferencia de calor por convección.

Se debe hallar: La temperatura de la cara superior del chip en equilibrio estacionario.

Datos conocidos y diagramas:

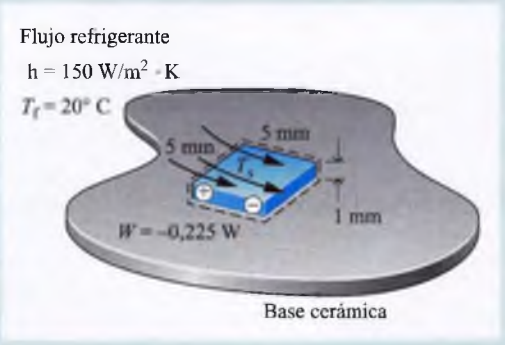


Figura E2.5

Consideraciones e hipótesis:

1. El chip es un sistema cerrado en estado estacionario.
2. No hay transferencia de calor entre el chip y el sustrato.

Análisis: La temperatura superficial, T_s, del chip puede determinarse mediante el balance de energía de la Ec. 2.37, que en estado estacionario se reduce a:

$$\frac{dE}{dt}^{0} = Q - W$$

1

Con la consideración 2, el único calor transferido se produce por convección hacia el refrigerante. En este caso, la ley del enfriamiento de Newton, Ec. 2.34, queda

$$\dot{Q} = -hA\,(T_s - T_f)$$

2

Combinando ambas expresiones

$$0 = -hA\,(T_s - T_f) - \dot{W}$$

Despejando T_s

$$T_s = \frac{-\dot{W}}{hA} + T_f$$

En esta expresión, $\dot{W}$ = –0,225 W, A = 25 × 10⁻6 m², h = 150 W/m² · K, y T_f = 293 K, dando

$$T_s = \frac{-(-0.225\ \text{W})}{(150\ \text{W/m}^2 \cdot \text{K})\,(25 \times 10^{-6}\ \text{m}^2)} + 293\ \text{K}$$
$$= 353\ \text{K}\ (80^\circ\ \text{C})$$

---

1 Las propiedades de un sistema estacionario no cambian con el tiempo. La energía E es una propiedad, pero ni la transferencia de calor ni el trabajo lo son.

2 De acuerdo con la convención de signos para la transferencia de calor en el balance de energía (Ec. 2.37), la Ec. 2.34 se escribe con un signo menos: $\dot{Q}$ es negativo cuando T_s es mayor que T_f.

Funcionamiento en régimen transitorio. Muchos dispositivos pasan por periodos de régimen transitorio cuando el estado cambia con el tiempo. Así sucede en los periodos de arranque y parada. El siguiente ejemplo muestra la aplicación del balance de energía para un motor eléctrico cuando arranca. El ejemplo incorpora también trabajo eléctrico y potencia transmitida por un eje.

Ejemplo 2.6

PROBLEMA FUNCIONAMIENTO DE UN MOTOR EN RÉGIMEN TRANSITORIO

La velocidad de transferencia de calor entre un motor eléctrico y su entorno varía con el tiempo según la expresión:

$$\dot{Q} = -0,2\,[1 - e^{(-0,05t)}]$$

donde t se da en segundos y $\dot{Q}$ se da en kilowatios. El eje del motor gira con velocidad constante $\omega = 100$ rad/s (unas 955 rpm) y suministra un momento constante $\mathcal{T} = 18$ N·m a una carga externa. El motor consume una potencia eléctrica constante igual a 2,0 kW. Represente, para el motor, $\dot{Q}$, $\dot{W}$, ambos en kW, y el cambio de energía ΔE, en kJ, como función del tiempo desde $t = 0$ hasta $t = 120$ s. Analice los resultados.

SOLUCIÓN

Conocido: Un motor consume una potencia eléctrica constante y trabaja con velocidad en el eje y momento aplicado constantes. La velocidad de transferencia de calor entre el motor y su entorno es un dato conocido.

Se debe hallar: La representación de $\dot{Q}$, $\dot{W}$ y ΔE frente al tiempo, analizándolo.

Datos conocidos y diagramas:

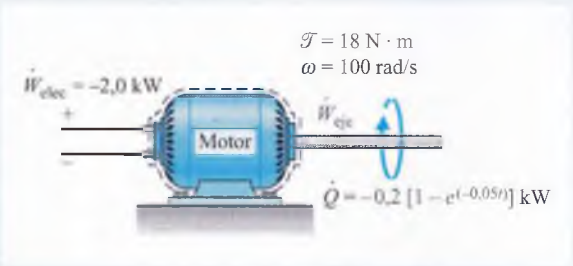


Figura E2.6

Consideraciones e hipótesis: El sistema mostrado en el diagrama adjunto es un sistema cerrado.

Análisis: La velocidad de cambio de la energía del sistema es:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}$$

$\dot{W}$ representa la potencia *neta desde* el sistema: Suma de la potencia asociada con el eje, $\dot{W}_{eje}$, y la potencia asociada con la corriente eléctrica, $\dot{W}_{elect}$,

$$\dot{W} = \dot{W}_{eje} + \dot{W}_{elect}$$

La potencia $\dot{W}_{elect}$ se da en el enunciado: $\dot{W}_{elect} = -2{,}0$ kW, donde el signo negativo es preciso puesto que la energía es suministrada *al* sistema mediante un trabajo eléctrico. El término $\dot{W}_{eje}$ puede calcularse con la Ec. 2.20 según

$$\dot{W}_{eje} = \mathcal{T}\omega = (18\ \text{N}\cdot\text{m})(100\ \text{rad/s}) = 1800\ \text{W} = +1{,}8\ \text{kW}$$

Esta transferencia de potencia es positiva ya que la energía abandona el sistema a través del eje giratorio.

En resumen,

$$\dot{W} = \dot{W}_{elect} + \dot{W}_{eje} = (-2{,}0\ \text{kW}) + (+1{,}8\ \text{kW}) = -0{,}2\ \text{kW}$$

donde el signo menos indica que la potencia eléctrica suministrada es mayor que la potencia transferida mediante el eje. Con el resultado anterior para $\dot{W}$ y la expresión para $\dot{Q}$, el balance de potencia será:

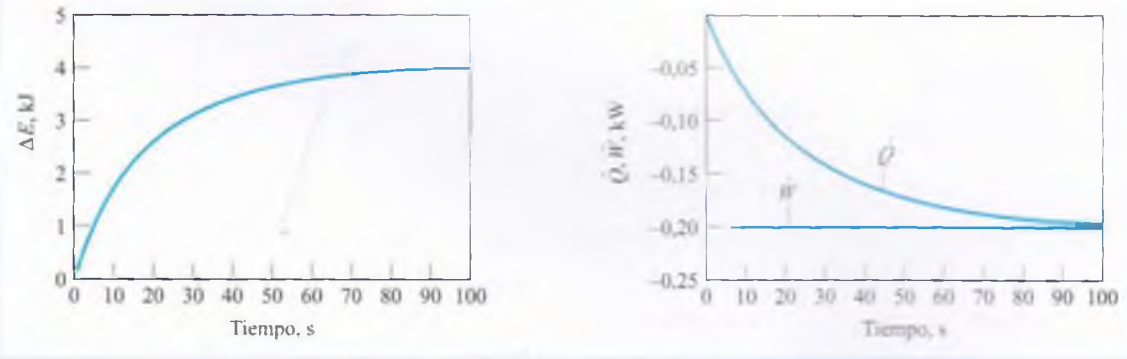
$$\frac{dE}{dt} = -0{,}2\,[1 - e^{(-0{,}05t)}] - (-0{,}2) = 0{,}2e^{(-0{,}05t)}$$

Integrando:

$$\Delta E = \int_0^t (0.2\, e^{(-0{,}05t)})\, dt$$

$$= \left(\frac{0{,}2}{-0{,}05}\right) e^{(-0{,}05t)} \Big]_0^t = 4\,[1 - e^{(-0{,}05t)}]$$

1. Las gráficas adjuntas se han construido con la expresión para $\dot{Q}$ y las expresiones para $\dot{W}$ y ΔE obtenidas en el análisis. Las convenciones de signo adoptadas para $\dot{Q}$ y $\dot{W}$ implican que sus valores sean negativos en este caso. En los segundos iniciales, la cantidad de energía introducida por el trabajo excede en gran medida la extraída por transferencia de calor. En consecuencia, la energía almacenada en el motor aumenta rápidamente mientras éste se "calienta". Cuando el tiempo crece, el valor de $\dot{Q}$ se aproxima al de $\dot{W}$ y el ritmo de acumulación de energía se reduce. Tras unos 100 s, este *transitorio* ha terminado prácticamente, y hay pocos cambios adicionales en la energía acumulada o en cualquier otra propiedad.
2. Entonces podemos decir que el motor está en régimen estacionario.



---

1. Las gráficas anteriores pueden dibujarse con una aplicación informática adecuada o de forma manual.
2. En estado estacionario $\dot{Q} = -0{,}2$ kW. Este valor constante para el ritmo de transferencia de calor puede considerarse como la porción de potencia eléctrica suministrada que no se transforma en potencia mecánica por efectos dentro del motor tales como la resistencia eléctrica y el rozamiento.

2.6 ANÁLISIS ENERGÉTICO DE CICLOS

En esta sección aplicaremos el concepto de energía desarrollado hasta aquí a sistemas que describen ciclos termodinámicos. Recordemos de la Sec. 1.2 que un sistema en un estado inicial dado ejecuta un ciclo termodinámico cuando sigue una secuencia de procesos y vuelve finalmente a dicho estado. El estudio de sistemas que recorren ciclos ha jugado un papel importante en el desarrollo de la temática de la Termodinámica técnica. Tanto el primero como el segundo de los principios de la Termodinámica tienen su origen en el estudio de los ciclos. Además, hay muchas aplicaciones prácticas importantes como la generación de electricidad, la propulsión de vehículos y la refrigeración, que precisan del conocimiento de los ciclos termodinámicos. En esta sección, los ciclos se analizan desde la perspectiva del principio de la conservación de la energía. En capítulos sucesivos se estudiarán con mayor detalle, utilizando tanto el principio de conservación de la energía como el segundo principio de la Termodinámica.

2.6.1 BALANCE DE ENERGÍA EN UN CICLO

El balance de energía para un sistema que describe un ciclo termodinámico toma la forma

$$\Delta E_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}} - W_{\text{ciclo}} \tag{2.39}$$

donde Q_{ciclo} y W_{ciclo} representan las cantidades *netas* de energía transferidas por calor y trabajo, respectivamente, por el ciclo. Puesto que el sistema recupera su estado inicial al final del ciclo, no hay cambio *neto* en su energía. Por tanto, el primer miembro de la Ec. 2.39 es igual a cero, y la ecuación queda reducida a

$$W_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}} \tag{2.40}$$

La Ec. 2.40 es una expresión del principio de la conservación de la energía que debe satisfacerse en *cualquier* ciclo termodinámico, independientemente de la secuencia de procesos descritos por el sistema que desarrolla el ciclo o de la naturaleza de la sustancia que constituye el sistema.

La Fig. 2.16 suministra un esquema simplificado de los dos tipos generales de ciclos que se consideran en este libro: ciclos de potencia y ciclos de refrigeración y bomba de calor. En cada uno de los casos representados un sistema recorre un ciclo mientras se comunica térmicamente con dos cuerpos, uno caliente y el otro frío. Estos cuerpos son sistemas localizados en el entorno del sistema que recorre el ciclo. Durante cada ciclo hay también una cantidad de energía que se intercambia con el entorno mediante trabajo. Obsérvese atentamente que al usar los símbolos Q_e y Q_s en la Fig. 2.16 nos hemos apartado del convenio de signos establecido previamente para la transferencia de calor. En esta sección es preferible considerar Q_e y Q_s como transferencias de energía con signo positivo en las *direcciones indicadas por las flechas.* La dirección del trabajo neto del ciclo, W_{ciclo}, *también aparece indicada por una flecha.* Finalmente nótese que las direcciones de las transferencias de energía mostradas en la Fig. 2.16*b* son opuestas a las de la Fig. 2.16*a*. Consideremos ahora brevemente cada uno de los tipos de ciclos representados en dicha figura.

CRITERIO METODOLÓGICO

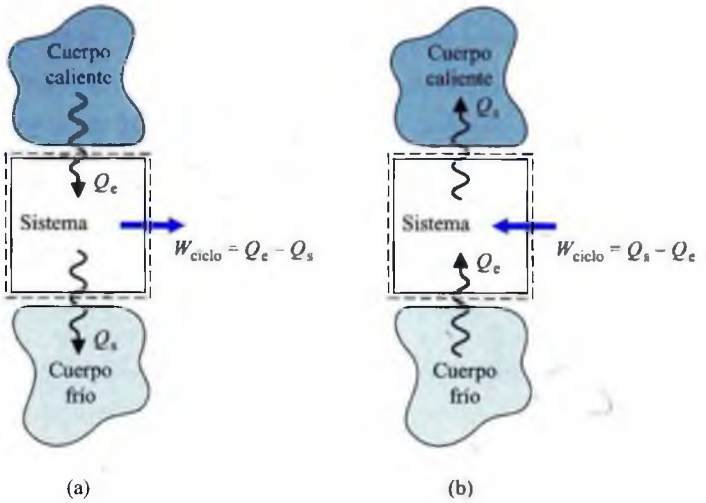


Figura 2.16 Diagramas esquemáticos de dos tipos importantes de ciclos. (a) Ciclos de potencia y (b) Ciclos de refrigeración y bomba de calor.

2.6.2 CICLOS DE POTENCIA

Los sistemas que describen ciclos del tipo mostrado en la Fig. 2.16*a* suministran una transferencia neta de energía mediante trabajo a su entorno durante cada ciclo. A tales ciclos se les denomina ***ciclos de potencia.*** De la Ec. 2.40, el trabajo neto producido es igual a la transferencia neta de calor al ciclo, o sea

ciclo de potencia

$$W_{ciclo} = Q_e - Q_s \qquad \text{(ciclo de potencia)} \tag{2.41}$$

donde Q_e representa la transferencia térmica de energía *al* sistema desde el cuerpo caliente y Q_s representa la transferencia de calor *desde* el sistema al cuerpo frío. De la Ec. 2.41 resulta evidente que Q_e debe ser mayor que Q_s en un ciclo de *potencia.* La energía suministrada por transferencia de calor a un sistema que recorre un ciclo de potencia se obtiene normalmente de la combustión de fuel o de una reacción nuclear controlada y también puede obtenerse de la radiación solar. La energía Q_s se libera generalmente a la atmósfera del entorno o a una masa próxima de agua.

La eficiencia de un sistema que sigue un *ciclo de potencia* puede describirse en función de la cantidad de la energía añadida en forma de calor Q_e que se *convierte* en una producción neta de trabajo, W_{ciclo}. El porcentaje de la conversión de energía de calor a trabajo se expresa por el siguiente cociente, llamado habitualmente ***rendimiento térmico:***

rendimiento térmico

$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{Q_e} \qquad \text{(ciclo de potencia)} \tag{2.42}$$

Introduciendo la Ec. 2.41 se obtiene una forma alternativa según

$$\eta = \frac{Q_e - Q_s}{Q_e} = 1 - \frac{Q_s}{Q_e} \qquad \text{(ciclo de potencia)} \tag{2.43}$$

Puesto que la energía se conserva, se deduce que el rendimiento térmico nunca puede ser mayor que la unidad (100%). Sin embargo, la experiencia con ciclos *reales* de potencia muestra que el valor del rendimiento térmico es invariablemente *menor* que la unidad. Es decir, no toda la energía añadida al sistema mediante transferencia de calor se convierte en trabajo; una parte es enviada al cuerpo frío mediante transferencia de calor. Mostraremos en el Cap. 5, mediante el segundo principio de la Termodinámica, que la conversión de calor en trabajo no puede conseguirse en su totalidad por ningún ciclo de potencia. El rendimiento térmico de *cualquier* ciclo de potencia debe ser menor que la unidad.

2.6.3 CICLOS DE REFRIGERACIÓN Y BOMBA DE CALOR

A continuación consideraremos los ***ciclos de refrigeración y de bomba de calor*** mostrados en la Fig. 2.16*b*. Para estos ciclos, Q_e es la energía transferida por calor *desde* el cuerpo frío *hacia* el sistema que recorre el ciclo, y Q_s es la energía transferida mediante calor *desde* el sistema *al* cuerpo caliente. Llevar a cabo estas transferencias de energía requiere un trabajo neto *incorporado* al ciclo, W_{ciclo}. Las cantidades Q_e, Q_s y W_{ciclo} se relacionan con el balance de energía, que para los ciclos de refrigeración y bomba de calor toma la forma

ciclos de refrigeración y de bomba de calor

$$W_{ciclo} = Q_s - Q_e \qquad \text{(ciclos de refrigeración y de bomba de calor)} \qquad (2.44)$$

Puesto que W_{ciclo} es positivo en esta ecuación, se deduce que Q_s es mayor que Q_e. Nótese que el sistema que recorre el ciclo debe estar a una temperatura *menor que* la del cuerpo frío durante la porción de ciclo en la que se produce la transferencia de calor Q_e. La temperatura del sistema debe ser *mayor* que la del cuerpo caliente durante la porción de ciclo en la que se produce Q_s.

Aunque hasta aquí los hemos tratado como idénticos, los ciclos de refrigeración y de bomba de calor tienen realmente distintos objetivos. El de un ciclo de refrigeración es enfriar un espacio refrigerado o mantener la temperatura en una vivienda u otro edificio *por debajo* de la del entorno. El objetivo de una bomba de calor es mantener la temperatura en una vivienda u otro edificio *por encima* de la del entorno o proporcionar calefacción para ciertos procesos industriales que suceden a elevadas temperaturas. Puesto que los ciclos de refrigeración y bomba de calor tienen diferentes objetivos, sus parámetros de eficiencia, llamados ***coeficientes de operación,*** se definen de modo diferente. Estos coeficientes se consideran a continuación.

coeficiente de operación

CICLOS DE REFRIGERACIÓN

La eficiencia de *los ciclos de refrigeración* puede describirse como el cociente entre la cantidad de energía recibida desde el cuerpo frío por el sistema que desarrolla el ciclo, Q_e, y la transferencia neta de trabajo, W_{ciclo}, al sistema que se precisa para conseguir ese efecto. Así, el coeficiente de operación, β, es

$$\beta = \frac{Q_e}{W_{ciclo}} \qquad \text{(ciclo de refrigeración)} \qquad (2.45)$$

Introduciendo la Ec. 2.44 se obtiene una expresión alternativa para β según

$$\beta = \frac{Q_e}{Q_s - Q_e} \qquad \text{(ciclo de refrigeración)} \qquad (2.46)$$

Para un refrigerador doméstico o frigorífico, Q_s se cede al espacio en el que está colocado el refrigerador. W_{ciclo} se suministra habitualmente en forma de electricidad para hacer funcionar al motor que, a su vez, hace funcionar al frigorífico.

Por ejemplo... en un frigorífico doméstico, el compartimento interior actúa como foco frío y el aire de los alrededores del frigorífico es el foco caliente. La energía Q_e pasa al refrigerante que circula por las tuberías *desde* los alimentos y bebidas que están en el espacio interior. Para que esta transferencia de calor se produzca es necesario que la temperatura del refrigerante sea inferior a la de los contenidos del frigorífico. La energía Q_s pasa *desde* el refrigerante al aire exterior. Para que esta transferencia de calor ocurra la temperatura del refrigerante debe ser, necesariamente, mayor que la del aire del entorno. Para conseguir estos efectos se necesita una *entrada de trabajo*. En un frigorífico, W_{ciclo} se obtiene en forma de trabajo eléctrico. ▲

CICLOS DE BOMBA DE CALOR

La eficiencia de las *bombas de calor* puede describirse como el cociente entre la cantidad de energía, Q_s, cedida al cuerpo caliente por el sistema que describe el ciclo y la transferencia neta de trabajo al sistema necesaria para conseguir ese efecto, W_{ciclo}. Así, el coeficiente de operación, γ, es

$$\gamma = \frac{Q_s}{W_{ciclo}} \qquad \text{(ciclo de bomba de calor)} \tag{2.47}$$

Introduciendo la Ec. 2.44 obtenemos una expresión alternativa para este coeficiente de operación

$$\gamma = \frac{Q_s}{Q_s - Q_e} \qquad \text{(ciclo de bomba de calor)} \tag{2.48}$$

En esta ecuación puede verse que el valor de γ nunca es menor que la unidad. Para bombas de calor de uso residencial, la cantidad de energía Q_e se obtiene normalmente de la atmósfera en el entorno, el subsuelo o una masa próxima de agua. El W_{ciclo} se obtiene habitualmente del suministro eléctrico.

Los coeficientes de operación β y γ se definen como los cocientes entre el efecto de transferencia de calor deseado y el coste en términos de trabajo necesario para conseguir este efecto. De acuerdo con estas definiciones es deseable, termodinámicamente, que estos coeficientes tengan valores tan grandes como sea posible. Sin embargo, según analizamos en el Cap. 5, los coeficientes de operación deben satisfacer restricciones impuestas por el segundo principio de la Termodinámica.

2.7 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

En este capítulo hemos considerado el concepto de energía desde el punto de vista de la ingeniería y hemos introducido los balances de energía para aplicar el principio de conservación de la energía a sistemas cerrados. Una idea básica es que la energía puede almacenarse en los sistemas en tres formas macroscópicas: energía interna, energía cinética y energía potencial gravitatoria. La energía también puede transferirse a los sistemas o desde ellos.

Esta transferencia puede hacerse en los sistemas cerrados sólo por dos medios: trabajo y calor. La transferencia de trabajo y calor se identifica en la frontera del sistema y no son propiedades. En mecánica, el trabajo es transferencia de energía asociada con fuerzas macroscópicas y desplazamientos en la frontera del sistema. La definición termodinámica de trabajo introducida en este capítulo extiende la noción de trabajo desde el punto de vista mecánico, incluyendo otros tipos de trabajo. La transferencia de energía por calor se debe a diferencias de temperatura entre el sistema y su entorno y se produce en la dirección de las temperaturas decrecientes. Los modos de transferencia de calor incluyen conducción, radiación y convección. El convenio de signos usado para la transferencia de trabajo y calor es:

- $W, \dot{W}$ $\begin{cases} > 0: \text{trabajo hecho por el sistema} \\ < 0: \text{trabajo hecho sobre el sistema} \end{cases}$
- $Q, \dot{Q}$ $\begin{cases} > 0: \text{calor transferido al sistema} \\ < 0: \text{calor transferido desde el sistema} \end{cases}$

La energía es una propiedad extensiva del sistema. En un sistema interesan las variaciones de energía. El balance de energía para un proceso de un sistema cerrado viene dado por la Ec. 2.35 o en forma de potencia (variación por unidad de tiempo) por la Ec. 2.37. La Ec. 2.40 es una forma especial del balance de energía para un sistema que realiza un ciclo termodinámico.

El listado siguiente proporciona una guía para el estudio de este capítulo. Una vez completados el estudio del texto y los ejercicios del final del capítulo, se debería ser capaz de:

- escribir los significados de los términos listados al margen a lo largo del capítulo y asimilar cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de términos clave listado aquí al margen es especialmente importante en capítulos posteriores.
- calcular las siguientes cantidades de energía:
  - variaciones de energía cinética y potencial, usando las Ecs. 2.5 y 2.10 respectivamente
  - trabajo y potencia usando las Ecs. 2.12 y 2.13 respectivamente
  - trabajo de expansión o compresión usando la Ec. 2.17
  - transferencia de calor por los diferentes modos, usando las Ecs. 2.32 a 2.34.
- aplicar el balance de energía para sistemas cerrados en cada una de sus diferentes formas alternativas, modelando cada caso apropiadamente, usando las convenciones de signos para transferencias de trabajo y calor correctamente, y aplicando cuidadosamente el SI de unidades.
- realizar análisis energéticos para sistemas que realicen ciclos termodinámicos usando la Ec. 2.40 y calcular, según convenga, los rendimientos térmicos de los ciclos de potencia y los coeficientes de operación de los ciclos de refrigeración y bomba de calor.

energía interna
energía cinética
energía potencial
trabajo
potencia
transferencia de calor
balance de energía
ciclo de potencia
ciclo de refrigeración
ciclo de bomba de calor

Cuestiones para reflexionar

1. ¿Qué fuerzas actúan sobre la bicicleta y el ciclista considerados en la Sec. 2.2.1? Dibuja un diagrama de fuerzas sobre el conjunto.
2. ¿Por qué es incorrecto decir que un sistema *contiene* calor?

3. Un patinador sobre hielo se calienta las manos con el aliento, soplando sobre ellas, y después, en la comida, sopla sobre un plato de sopa para enfriarla. ¿Cómo puede interpretarse esto desde el punto de vista termodinámico?
4. Dibuja la distribución estacionaria de temperaturas para la pared de un horno compuesto por una pared de 20 cm de espesor de cemento en el interior y una capa exterior de acero de 13 cm de espesor.
5. Enumera ejemplos de transferencia de calor por conducción, radiación y convección que pueden encontrarse en una cocina.
6. Cuando un objeto que cae choca contra el suelo y se para, ¿qué ocurre con su energía cinética y potencial?
7. Cuando agitas con una cucharilla el contenido de una taza de café, ¿qué ocurre con la energía transferida al café mediante trabajo?
8. ¿Qué transferencias de energía mediante trabajo y calor puedes identificar en un automóvil en movimiento?
9. ¿Por qué se usan los símbolos ΔU, ΔEC y ΔEP para representar las variaciones de energía durante un proceso, pero las transferencias de trabajo y calor se representan siempre por W y Q respectivamente?
10. Si se conoce la variación de energía de un sistema cerrado, durante un proceso entre dos estados dados, ¿puede definirse si dicha variación ha sido debida a un flujo de trabajo, a un flujo de calor, o a alguna combinación de ambos?
11. Observa la Fig. 2.8. ¿Puedes decir cuál de los dos procesos, A o B, tiene la máxima cantidad de calor transferido?
12. ¿Qué forma toma el balance de energía para un sistema aislado? Interpreta la expresión que obtienes.
13. ¿Cómo definirías el rendimiento de la caja de cambios del Ejemplo 2.4?
14. Dos ciclos de potencia reciben la misma cantidad de energía Q_{abs} del exterior, y ceden energía Q_{ced} al mismo lago. Si los ciclos tienen distinto rendimiento térmico, ¿cuál cederá una mayor cantidad de calor? ¿Tiene esto alguna implicación medioambiental?

Problemas

Energía como concepto de la mecánica

2.1 Un objeto cuya masa es 100 lb sufre una reducción en su energía cinética de 1000 ft · lbf y un aumento en su energía potencial debido a la acción de una fuerza resultante. Inicialmente la velocidad es 50 ft/s. No hay cambios de altura ni hay otras interacciones entre el objeto y su entorno. Determine la velocidad final en m/s.

2.2 Un objeto de masa 10 kg, que inicialmente tiene una velocidad 500 m/s desacelera hasta una velocidad final de 100 m/s. ¿Cuál es el cambio en la energía cinética del objeto, en kJ?

2.3 Un avión cuya masa es 5000 kg se mueve a una velocidad de 150 m/s y una altitud de 10.000 m, ambos medidos respecto a la superficie de la Tierra. La aceleración de la gravedad puede tomarse como constante con $g = 9{,}78$ m/s^2.

(a) Calcúlense las energías cinética y potencial del avión, ambas en kJ.

(b) Si la energía cinética aumentase en 10.000 kJ sin cambio en la elevación, ¿cuál sería la velocidad final, en m/s?

2.4 Un objeto cuya masa es 50 lb se lanza hacia arriba con una velocidad inicial de 200 ft/s. Ignorando el efecto de la

resistencia del aire, ¿cuál es la altura del objeto, en ft, cuando su velocidad se anula? La aceleración de la gravedad es $g = 31{,}5$ ft/s^2.

Trabajo

2.5 Un gas contenido en un dispositivo cilindro–pistón se expande en un proceso a presión constante de 4 bar desde $V_1 = 0{,}15$ m^3 hasta el volumen final $V_2 = 0{,}36$ m^3. Calcule el trabajo en kJ.

2.6 Se comprime un gas desde $V_1 = 0{,}09$ m^3, $p_1 = 1$ bar hasta $V_2 = 0{,}03$ m^3, $p_2 = 3$ bar. La relación entre la presión y el volumen durante el proceso es una relación lineal. Halle el trabajo para el gas, en kJ.

2.7 Un gas se expande desde un estado inicial donde $p_1 = 500$ kPa y $V = 0{,}1$ m^3 hasta un estado final donde $p_2 = 100$ kPa. La relación entre la presión y el volumen durante el proceso es $pV =$ cte. Represente el proceso en un diagrama p–V y determine su trabajo, en kJ.

2.8 En un dispositivo cilindro–pistón orientado horizontalmente como indica la Fig. P2.8 se retiene aire. Inicialmente, $p_1 = 100$ kPa, $V_1 = 2 \times 10{-}3$ m^3, y la cara interna del pistón está en $x = 9$. El muelle no ejerce ninguna fuerza sobre el pistón en la posición inicial. La presión atmosférica es 100 kPa, y el área de la superficie del pistón es 0,018 m^2. El aire se expande lentamente hasta que su volumen es $V_2 = 3 \times 10^{-3}$. Durante el proceso el muelle ejerce una fuerza sobre el pistón que varía con x tal que $F = kx$, donde $k = 16{,}2 \times 10^{-3}$. No hay fricción entre el pistón y la pared del cilindro. Determínese la presión final del aire, en kPa, y el trabajo hecho por el aire sobre el pistón, en kJ.

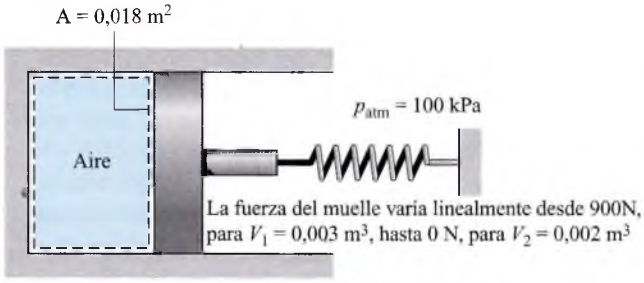


Figura P2.8

2.9 Una masa de aire sigue dos procesos consecutivos:

Proceso 1–2: compresión politrópica con:
$n = 1{,}3$ desde $p_1 = 100$ kPa
$v_1 = 0{,}04$ m^3/kg hasta $v_2 = 0{,}02$ m^3/kg.

Proceso 2–3: proceso a presión constante hasta $v_3 = v_1$.

Represente el proceso en un diagrama p–v y determine el trabajo por unidad de masa del aire en kJ/kg.

2.10 Los valores medidos para la presión frente al volumen durante la expansión de los gases dentro del cilindro de un motor de combustión interna se recogen en la tabla adjunta. Utilizando los datos de la tabla, conteste a lo siguiente.

(a) Estime el trabajo hecho por los gases sobre el pistón durante la expansión, en kJ. ¿Por qué es una estimación?

(b) Haga una representación de la presión frente al volumen en coordenadas logarítmicas y ajuste una línea recta a los datos. Determine la pendiente de la recta.

Dato Nº	p (bar)	V (cm^3)
1	20,0	454
2	16,1	540
3	12,2	668
4	9,9	780
5	6,0	1175
6	3,1	1980

2.11 El eje primario de una caja de cambios gira a 2.000 rpm y transmite una potencia de 40 kW. La potencia extraída en el eje secundario es 36 kW a una velocidad de rotación de 500 rpm. Determine el momento sobre cada eje, en N · m.

2.12 Por un motor eléctrico circula una corriente de 5 A con un voltaje de 220 V. El eje a la salida desarrolla un momento de 10,2 N · m y una velocidad de rotación de 1.000 rpm. Todos los valores permanecen constantes con el tiempo. Determínese

(a) la potencia eléctrica que precisa el motor y la potencia desarrollada por el eje a la salida, todo ello en kW.

(b) la potencia neta suministrada al motor, en kW.

(c) la cantidad de energía transferida al motor mediante el trabajo eléctrico y la cantidad de energía extraída del motor por el eje, en kWh, durante 2 h de operación.

2.13 Un calentador eléctrico consume una corriente constante de 6 A con un voltaje aplicado de 220 V, durante 10 h. Determínese la cantidad total de energía suministrada al calentador mediante trabajo eléctrico, en kW · h.

2.14 La fuerza de rozamiento, F_r, que ejerce el aire sobre un automóvil que se mueve con una velocidad V viene dado por

$$F_r = C_r A \tfrac{1}{2} \rho V^2$$

donde C_r es una constante llamada coeficiente de penetración, A es el área de la proyección frontal del vehículo y ρ es la densidad del aire. Para $C_r = 0{,}42$, $A = 2$ m^2 y $\rho = 1{,}23$ kg/m^3, calcúlese la potencia requerida, en kW, para vencer el rozamiento del aire a una velocidad constante de 100 km/h.

2.15 Una barra cilíndrica sólida (véase la Fig. 2.9) de diámetro 5 mm es alargada ligeramente desde una longitud inicial de 10 cm a una final de 10,1 cm. El esfuerzo normal que actúa en el extremo de la barra varía de acuerdo con $\sigma = C\,(x - x_0)/x_0$, donde x es la posición del extremo de la barra, x_0 es la

longitud inicial y C es una constante del material (módulo de Young). Para $C = 2 \times 10^7$ kPa, determínese el trabajo hecho sobre la barra, en J, considerando que el diámetro de la barra permanece constante.

2.16 Una película de jabón está suspendida sobre un marco de alambre de 5 cm × 5 cm, como muestra la Fig. 2.10. El alambre móvil se desplaza 1 cm mediante la aplicación de una fuerza, manteniéndose la tensión superficial de la película de jabón constante e igual a 25×10^{-5} N/cm. Determínese el trabajo hecho al alargar la película, en J.

Transferencia de calor

2.17 Una pared de ladrillo de un horno industrial tiene 0,1 m de espesor y una conductividad de 1,5 W/m · K. En régimen estacionario, las temperaturas de las caras interna y externa de la pared son 1.500 y 1.200 K, respectivamente. La distribución de temperaturas es lineal a través de la pared. Para un área de 10 m^2 calcúlese el flujo de transferencia de energía, por conducción, a través de la pared, en kW.

2.18 Una superficie de área 2 m^2 emite radiación térmica. La emisividad de la superficie es $\varepsilon = 0{,}8$. Determine el flujo de energía emitido, en kW, para temperaturas de superficie de 200, 300 y 500 K. El valor de la constante de Stefan–Boltzmann, σ, es $5{,}67 \times 10^{-8}$ W/$m^2 \cdot K^4$.

2.19 Sobre una superficie plana cuya temperatura, en situación estacionaria, es 400 K incide un flujo de aire a 500 K. El flujo de calor a la placa es 2,5 kW/m^2. ¿Cuál es el valor del coeficiente de transferencia de calor, h, calculado en W/$m^2 \cdot$K?

2.20 Una superficie plana está cubierta con un aislante cuya conductividad térmica es 0,08 W/m · K. La temperatura en la interfase entre la superficie y el aislamiento es 300°C. La cara externa del aislante está expuesta al aire a 30°C y el coeficiente de transferencia de calor por convección entre el aislante y el aire es 10 W/$m^2 \cdot$K. Ignorando la radiación, determine el mínimo espesor del aislante, en mm, de modo que la cara exterior del mismo no esté a más de 60°C en régimen estacionario.

Balance de energía

2.21 Cada línea de la tabla adjunta da información en relación con un proceso en un sistema cerrado. Cada entrada viene expresada en las mismas unidades. Complete los espacios en blanco de la tabla.

Proceso	Q	W	E_1	E_2	ΔE
a	+50	−20		+50	
b	+50	+20	+20		
c	−40			+60	+20
d		−90		+50	0
e	+50		+20		−100

2.22 Un sistema cerrado de masa 2 kg realiza un proceso en el que se transfieren 25 kJ en forma de calor cedido por el sistema al entorno. La energía interna específica del sistema *disminuye* en 15 kJ/kg y la elevación del sistema aumenta en 700 m. La aceleración de la gravedad es constante, $g = 9{,}6$ m/s^2. No hay variación en la energía cinética del sistema, en kJ. Calcular el trabajo en kJ.

2.23 Un sistema cerrado de masa 3 kg sigue un proceso en el que hay una transferencia de calor del sistema al entorno igual a 150 kJ. El trabajo hecho sobre el sistema es 75 kJ. Si la energía interna específica inicial del sistema es 450 kJ/kg, ¿cuál es la del estado final, en kJ/kg? Despréciense los cambios en energía cinética y potencial.

2.24 Un gas en un dispositivo cilindro–pistón sufre dos procesos consecutivos. Desde el estado 1 al 2 hay una transferencia de energía al gas mediante calor, de magnitud 500 kJ, y el gas realiza un trabajo sobre el pistón con un valor de 800 kJ. El segundo proceso, desde el estado 2 al estado 3, es una compresión a la presión constante de 400 kPa, durante la cual hay una transferencia de calor, desde el gas, igual a 450 kJ. También se conocen los siguientes datos: $U_1 = 2.000$ kJ y $U_3 = 3.500$ kJ. Despreciando cambios en la energía cinética y potencial, calcúlese el cambio en el volumen del gas durante el proceso 2–3, en m^3.

2.25 Un generador eléctrico acoplado a un molino de viento produce una potencia eléctrica media de 15 kW que es utilizada para cargar una batería. La transferencia de calor de la batería al entorno es constante e igual a 1,8 kW. Determine la energía total almacenada en la batería, en kJ, en 8 h de operación y el valor de la energía almacenada si el coste por kWh es de 0,09 €.

2.26 Un sistema cerrado sufre un proceso durante el que se transfiere calor al sistema mediante un flujo constante de 3 kW, mientras que la potencia desarrollada por el sistema varía con el tiempo de acuerdo con

$$\dot{W} = \begin{cases} +2{,}4\,t & 0 < t \leq 1 \text{ h} \\ +2{,}4 & t > 1 \text{ h} \end{cases}$$

donde t viene en horas y $\dot{W}$ en kW.

(a) ¿Cuál es la velocidad de cambio de la energía del sistema para $t = 0{,}6$ h, en kW?

(b) Determine el cambio producido en la energía del sistema al cabo de 2 h, en kJ.

2.27 Un gas en un dispositivo cilindro–pistón se comprime desde $p_1 = 3{,}4$ bar, $V_1 = 0{,}0283$ m^3 hasta $p_2 = 8{,}2$ bar en un proceso para el que la relación entre presión y volumen es $pV^{1,2} =$ cte. La masa del gas es 0,183 kg. Durante el proceso, la transferencia de calor desde el gas es de 2,2 kJ. Determínese la variación de la energía interna específica del gas, en kJ/kg. Los efectos de la energía cinética y potencial son despreciables.

2.28 Un depósito rígido y bien aislado con un volumen de 0,6 m^3 está lleno de aire. En dicho depósito hay una rueda de paletas que transfiere energía al aire con un ritmo constante de 4 W durante 1 h. La densidad inicial del aire es 1,2 kg/m^3. Si no hay cambios en la energía cinética o potencial, determínese

(a) el volumen específico en el estado final, en m^3/kg.

(b) la energía transferida por trabajo, en kJ.

(c) el cambio en la energía interna específica del aire, en kJ/kg.

2.29 Un gas está contenido en un depósito rígido cerrado provisto de una rueda de paletas. Dicha rueda agita el gas durante 20 minutos, con una potencia variable con el tiempo según la expresión $\dot{W} = -10t$, en la que $\dot{W}$ viene dado en watios y t en minutos. La transferencia de calor desde el gas al entorno se realiza con un flujo *constante* de 50 W. Determínese.

(a) la velocidad de cambio de la energía del gas para $t = 10$ minutos, en watios.

(b) el cambio neto de energía en el gas después de 20 minutos, en kJ.

2.30 En un dispositivo cilindro–pistón se expande vapor desde $p_1 = 35$ bar hasta $p_2 = 7$ bar. La relación presión–volumen durante el proceso es $pV^2 = \text{cte}$. La masa de vapor es 2,3 kg. Otras de las propiedades del vapor en el estado inicial son: $u_1 = 3.282{,}1$ kJ/kg y $v_1 = 113{,}24$ cm^3/g. En el estado final $u_2 = 2.124{,}6$ kJ/kg. Despreciando cambios en la energía cinética y potencial, calcúlese la transferencia de calor, en kJ, para el vapor considerado como sistema.

2.31 Un gas está contenido en un dispositivo cilindro–pistón como el de la Fig. P2.31. Inicialmente, la cara interna del pistón está en $x = 0$, y el muelle no ejerce fuerza alguna sobre el pistón. Como resultado de la transferencia de calor el gas se expande elevando al pistón hasta que tropieza con los topes. En ese momento su cara interna se encuentra en $x = 0{,}06$ m y cesa el flujo de calor. La fuerza ejercida por el muelle sobre el pistón cuando el gas se expande varía linealmente con x según

$$F_{\text{muelle}} = kx$$

donde $k = 9000$ N/m. El rozamiento entre el pistón y la pared del cilindro puede despreciarse. La aceleración de la gravedad es $g = 9{,}81$ m/s^2. Más información se incluye en la Fig. P2.31.

(a) ¿Cuál es la presión inicial del gas, en kPa?

(b) Determine el trabajo hecho por el gas sobre el pistón, en J.

(c) Si las energías internas específicas del gas en los estados inicial y final son 210 y 335 kJ/kg, respectivamente, calcule el calor transferido, en J.

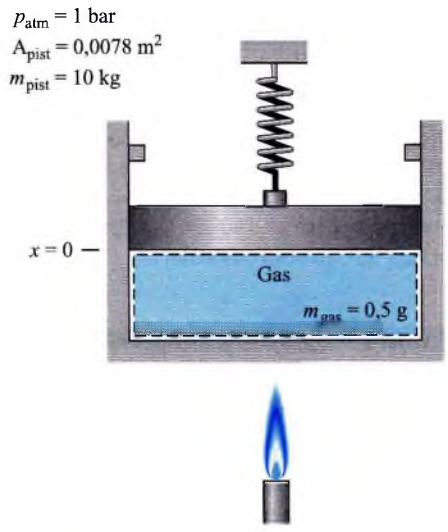


Figura P2. 31

Ciclos termodinámicos

2.32 Un gas recorre un ciclo termodinámico que consiste en los siguientes procesos:

Proceso 1-2: presión constante, $p = 1{,}4$ bar, $V_1 = 0{,}028$ m^3, $W_{12} = 10{,}5$ kJ

Proceso 2-3: compresión con $pV = \text{cte.}$, $U_3 = U_2$.

Proceso 3-1: volumen constante, $U_1 - U_3 = -26{,}4$ kJ

No hay cambios apreciables en la energía cinética o potencial.

(a) Represente el ciclo en un diagrama *p-V*.

(b) Calcule el trabajo neto para el ciclo, en kJ.

(c) Calcule el calor transferido en el proceso 1-2, en kJ.

2.33 El trabajo neto de un ciclo de potencia que opera como muestra la Fig. 2.16*a* es 10.000 kJ, y su rendimiento térmico es 0,4. Determine las transferencias de calor Q_e Q_s, en kJ.

2.34 Para un ciclo de potencia que opera como muestra la Fig. 2.16*a*, el calor total transferido al ciclo, Q_e, es 500 MJ. ¿Cuál es el trabajo neto desarrollado, en MJ, si el rendimiento térmico es el 30%?

2.35 En una central eléctrica de carbón, ¿qué elementos hacen la función de los focos caliente y frío que aparecen en la Fig. 2.16*a*?

2.36 En un frigorífico doméstico ¿qué elementos hacen la función de los focos caliente y frío que aparecen en la Fig. 2.16*b*?

2.37 En un acondicionador de aire de ventana, ¿qué elementos hacen la función de los focos caliente y frío que aparecen en la Fig. 2.16*b*?

2.38 Un ciclo de potencia opera en forma continua y recibe energía por transferencia de calor a un ritmo de 75 kW. Si el rendimiento térmico del ciclo es de un 33%, ¿cuál es la potencia producida, en kW?

2.39 Un ciclo de refrigeración que opera como en la Fig. 2.16*b*, tiene como transferencias de calor Q_e = 2.000 Btu y Q_s = 3.200 Btu. Determine el trabajo neto que se precisa, en kJ, y el coeficiente de operación del ciclo.

2.40 El coeficiente de operación de un ciclo de bomba de calor que opera como en la Fig. 2.16*b* es 3,5 y el trabajo neto *suministrado* es 5.000 kJ. Determine las transferencias de calor Q_e y Q_s, en kJ.

Problemas de diseño y de final abierto

2.1D El uso eficaz de nuestros recursos energéticos es un importante objetivo social.

(a) Resuma en un *gráfico tipo tarta* los datos sobre el uso de combustibles en su comunidad autónoma, en los sectores residencial, comercial, industrial y de transporte. ¿Qué factores pueden afectar la disponibilidad futura de dichos combustibles? ¿Existe una política energética escrita en su comunidad autónoma? Analícelo.

(b) Determine los usos actuales de la energía solar, hidroeléctrica y eólica en su región. Analice los factores que afectan la extensión en que estos recursos *renovables* son utilizados.

2.2D El estudio cuidadoso de los objetos que se mueven bajo la influencia de la gravedad ha tenido a menudo consecuencias significativas y de largo alcance. Escriba breves análisis sobre lo siguiente:

(a) Cuando un objeto que cae golpea la Tierra y queda en reposo, se anulan su energía cinética o potencial relativas a la superficie terrestre ¿Ha sido destruida la energía? ¿Es esto una violación del principio de conservación de la energía? Analícelo.

(b) Usando los conceptos de calor, trabajo y energía almacenada, analice qué ocurre cuando un meteoro entra en la atmósfera terrestre y finalmente cae a tierra.

2.3D Escriba un programa interactivo de ordenador que calcule cualquiera de las variables p_1, V_1, p_2, V_2 o n para un proceso politrópico de un gas en un dispositivo cilindro–pistón, dando valores a las otras cuatro variables. El programa deberá calcular también el trabajo. Usando el programa, calcule los valores que le permitan representar el trabajo, en kJ, en función del exponente politrópico desde 0 a 10, para p_1 = 100 kPa, V_1 = 1 m^3 y p_2 = 300 kPa.

2.4D James Prescot Joule es considerado a veces como el científico que proporcionó el soporte experimental para el primer principio de la Termodinámica tal como hoy se conoce. Desarrolle una descripción detallada del trabajo de Joule y dé una perspectiva de las principales investigaciones experimentales que le precedieron.

2.5D Consiga datos de la literatura técnica y construya una tabla de valores de conductividad térmica, en unidades SI, para los materiales más usados en construcción, tales como madera, hormigón, yeso y diversos tipos de aislamientos. Compare estos valores con los de los metales ordinarios tales como cobre, acero y aluminio. ¿Qué sensibilidad tienen las conductividades respecto de la temperatura? Analícelo.

2.6D Las superficies externas de los motores de gasolina pequeños están a menudo cubiertas con *aletas* que facilitan la transferencia de calor entre la superficie caliente y el aire circundante. Motores mayores, como los de los automóviles, tienen un líquido refrigerante que fluye a través de los conductos existentes en el bloque del motor. El refrigerante pasa a continuación por un intercambiador de tubos con aletas sobre los que el aire incide para efectuar la correspondiente refrigeración. Con los datos apropiados para los coeficientes de transferencia de calor, el tamaño del motor y otras características del diseño relacionadas con la refrigeración del motor, explique por qué algunos motores utilizan líquidos refrigerantes y otros no.

2.7D Los *recipientes termo* corrientes con vacío interior, pueden mantener las bebidas frías o calientes durante muchas horas. Describa las características constructivas de tales *botellas* y explique los principios básicos que las hacen efectivas.

2.8D En el análisis de los intercambiadores de calor se usa el *coeficiente de transferencia de calor por convección total*, para referir el flujo de calor total y la *media logarítimica de la diferencia de temperaturas* entre los dos fluidos que atraviesan el intercambiador. Escriba una breve memoria explicando estos conceptos. Incluya datos obtenidos de la literatura sobre valores característicos del coeficiente de transferencia de calor por convección total para las siguientes aplicaciones de transferencia de calor: *recuperadores de calor aire-aire*, evaporadores aire-refrigerante, condensadores de vapor de carcasa y tubo.

2.9D En este capítulo se han analizado los ciclos de potencia, refrigeración y bomba de calor. Explique los principios de funcionamiento y discuta las transferencias de calor signifi-

cativas y el impacto medioambiental de alguna de las aplicaciones siguientes:

(a) central térmica de carbón
(b) central nuclear
(c) enfriadora de agua del sistema general de frío de un edificio
(d) bomba de calor para calefacción y aire acondicionado residencial
(e) unidad de aire acondicionado para automóvil.

2.10D Las centrales eléctricas de combustible fósil producen una parte importante de la electricidad generada anualmente. El coste de la electricidad viene determinado por diversos factores, entre otros la eficiencia térmica de la central, el coste del combustible (en € por kWh) y el coste de inversión en la central (en € por kW de potencia generada). Prepare un informe comparando rangos típicos de estos tres factores para plantas de vapor con carbón y para plantas de turbina de gas con gas natural. ¿Qué tipo de planta es el más utilizado en su país?

PROPIEDADES DE UNA SUSTANCIA PURA, SIMPLE Y COMPRESIBLE

3

Introducción...

Para aplicar el balance de energía a un sistema es preciso conocer sus propiedades y cómo se relacionan entre sí. El ***objetivo*** de este capítulo es introducir relaciones entre las propiedades relevantes para la Termodinámica técnica. Como parte de la presentación se incluyen varios ejemplos que ilustran el uso del balance de energía para sistemas cerrados introducido en el Cap. 2, junto con las relaciones entre propiedades introducidas en este capítulo.

objetivo del capítulo

3.1 DEFINICIÓN DEL ESTADO TERMODINÁMICO

El estado termodinámico de un sistema cerrado en equilibrio queda definido como tal mediante los valores de sus propiedades termodinámicas. De la observación de muchos sistemas termodinámicos se deduce que no todas sus propiedades son independientes una de otra, y que su estado puede determinarse de manera unívoca mediante los valores de sus propiedades independientes. Los valores para el resto de las propiedades termodinámicas se determinan a partir de este subconjunto independiente. Se ha desarrollado una regla general conocida como el *principio de estado* que permitirá determinar el número de propiedades independientes necesarias para especificar el estado de un sistema. En esta sección se introduce el principio de estado para sistemas de masa y composición conocidas cuando se desprecian las influencias del movimiento del sistema como un todo y las del campo gravitatorio terrestre.

Para la mayor parte de las aplicaciones consideradas en este libro nos interesa lo que dice el principio de estado sobre el estado *intensivo* de los sistemas. Son de particular interés los sistemas de sustancias puras utilizados con frecuencia, tales como agua o mezclas uniformes de gases no reactivos. Estos sistemas se clasifican como *sistemas simples compresibles*. Para sistemas simples compresibles de sustancias puras, el principio de estado indica que el número de propiedades intensivas independientes es *dos*. Se excluyen de las consideraciones presentes las propiedades intensivas tales como velocidad y altura a las que se asignan valores relacionados con los datos *exteriores* al sistema.

Por ejemplo... en el caso de un gas, la temperatura y otra propiedad intensiva como el volumen específico podrían seleccionarse como las dos propiedades independientes. El principio de estado afirma entonces que presión, energía interna específica y todas las propiedades *intensivas* pertinentes se podrían calcular como funciones de T y v: $p = p(T, v)$, $u = u(T, v)$ y así sucesivamente. Las relaciones funcionales se establecerían usando datos experimentales y dependerían explícitamente de la identidad química particular de las sustancias componentes del sistema. El desarrollo de tales funciones se presenta en el capítulo 11. ▲

Para fundamentar posteriores relaciones entre propiedades concluiremos esta introducción con algunas consideraciones más detalladas sobre los conceptos de principio de estado y sistemas simples compresibles.

Principio de Estado. Basándonos en una evidencia empírica considerablemente amplia, podemos concluir que hay una propiedad independiente por cada una de las formas en que la energía de un sistema puede cambiarse independientemente. Hemos visto en el Cap. 2 que la energía de un sistema cerrado puede alterarse independientemente por calor o por trabajo. Según esto, puede asociarse una propiedad independiente con la transferencia de calor como una forma de variar la energía, y puede contabilizarse otra propiedad independiente por cada forma relevante de transferencia de energía mediante trabajo.

principio de estado

Apoyándose en la evidencia experimental, por tanto, el ***principio de estado*** establece que el número de propiedades independientes, para sistemas sometidos a las limitaciones establecidas antes, es uno más que el número de interacciones *relevantes* de trabajo. *Este es el principio de estado.* La experiencia también indica que, a la hora de contar el número de interacciones relevantes de trabajo, basta considerar sólo aquéllas que pueden presentarse cuando el sistema recorre un proceso *cuasiestático*.

sistema simple

Sistema Simple Compresible. El término ***sistema simple*** se aplica cuando sólo hay *un* modo por el que la energía del sistema puede alterarse significativamente mediante trabajo cuando el sistema describe un proceso cuasiestático. Por tanto, contabilizando una propiedad independiente para la transferencia de calor y otra para el modo simple de trabajo se obtiene un total de dos propiedades independientes necesarias para fijar el estado de un sistema simple. *Este es el principio de estado para sistemas simples.* Aunque no hay ningún sistema que sea realmente simple, muchos pueden modelarse como sistemas simples desde el punto de vista del análisis termodinámico. El más importante de estos modelos para las aplicaciones consideradas en este libro es el *sistema simple compresible.* Otros tipos de sistemas simples son los sistemas simples *elásticos* y los sistemas simples *magnéticos*.

sistema simple compresible

Como sugiere su nombre, las variaciones de volumen pueden tener una influencia significativa en la energía de un ***sistema simple compresible.*** El único modo de transferencia de energía mediante trabajo que puede aparecer cuando este tipo de sistemas recorre un proceso cuasiestático está asociado con el cambio de volumen y viene dado por $\int p\, dV$. Cuando la influencia del campo gravitatorio terrestre se considera despreciable, la presión es uniforme a lo largo de todo el sistema. El modelo de sistema simple compresible puede parecer altamente restrictivo; sin embargo, la experiencia demuestra que es útil para una amplia gama de aplicaciones en ingeniería, aun cuando los efectos eléctricos, magnéticos, de tensión superficial y otros se presenten en alguna medida.

EVALUACIÓN DE PROPIEDADES: CONSIDERACIONES GENERALES

Esta parte del capítulo trata, en general, de las propiedades termodinámicas de un sistema simple compresible formado por sustancias *puras*. Una sustancia pura es la que tiene una composición química uniforme e invariable. Las relaciones entre propiedades para sistemas en los que cambia la composición mediante reacciones químicas se introducen en el Cap. 13. En la segunda parte de este capítulo consideraremos el cálculo de propiedades utilizando el *modelo de gas ideal*.

3.2 LA RELACIÓN *p-v-T*

Comenzamos el análisis de las propiedades de los sistemas simples compresibles constituidos por sustancias puras y las relaciones entre dichas propiedades, comenzando por la presión, el volumen específico y la temperatura. La experiencia nos muestra que la temperatura y el volumen específico pueden considerarse independientes y la presión determinarse como una función de ambas: $p = p(T, v)$. La gráfica de una función tal es una *superficie,* la superficie *p–v–T*.

3.2.1 LA SUPERFICIE *p–v–T*

La Fig. 3.1 es la superficie *p–v–T* de una sustancia tal como el agua que se expande al congelarse. La Fig. 3.2 corresponde a una sustancia que se contrae al congelarse, característica ésta que se da en la mayor parte de las sustancias. Las coordenadas de un punto de la

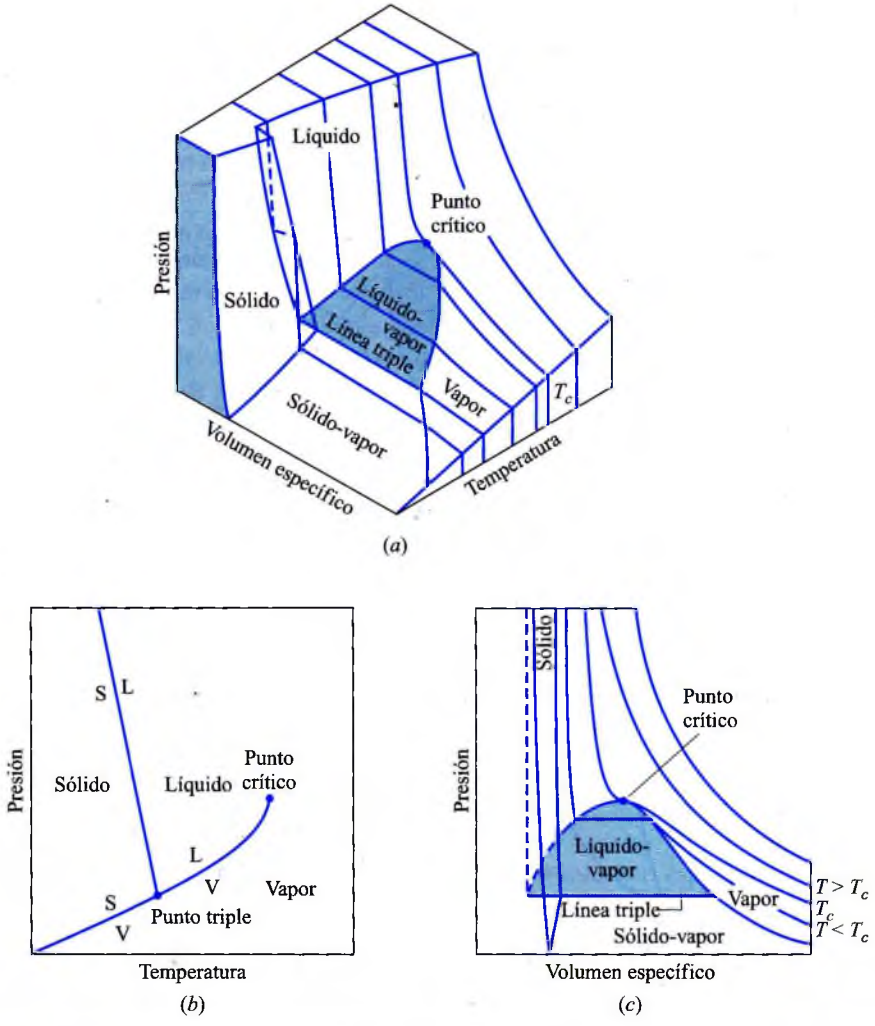


Figura 3.1 Superficie *p–v–T* y sus proyecciones para una sustancia que se expande al congelarse. (a) Perspectiva tridimensional. (b) Diagrama de fases. (c) Diagrama *p–v*.

superficie p–v–T representan los valores que tendrían la presión, el volumen específico y la temperatura cuando la sustancia estuviera en equilibrio.

En las superficies p–v–T de las Figs. 3.1 y 3.2 hay regiones rotuladas *sólido, líquido* y *vapor*. En estas regiones de *una sola fase* el estado queda definido por dos *cualesquiera* de las propiedades presión, volumen específico y temperatura, puesto que todas éstas son independientes cuando sólo hay una fase presente. Localizadas entre las regiones monofásicas hay regiones ***bifásicas*** donde se presentan dos fases en equilibrio: líquido–vapor, sólido–líquido y sólido–vapor. Las dos fases pueden coexistir durante cambios de fase tales como vaporización, fusión y sublimación. Dentro de las regiones bifásicas la presión y la temperatura no son independientes; una no puede cambiar sin cambiar la otra también. En estas regiones el estado no puede fijarse por la temperatura y la presión; en cambio queda fijado con el volumen específico y la presión o la temperatura. Tres fases pueden existir en equilibrio sólo a lo largo de la línea denominada ***línea triple.***

bifásicas

línea triple

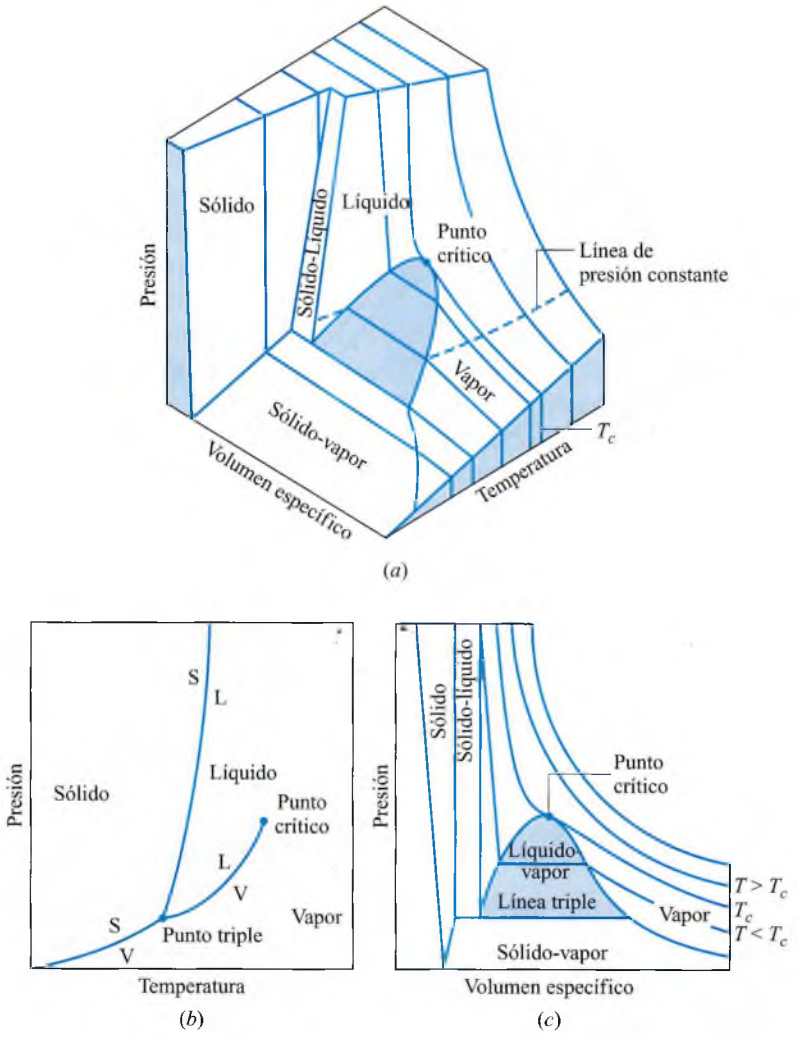


Figura 3.2 Superficie p–v–T y sus proyecciones para una sustancia que se contrae al congelarse. (*a*) Perspectiva tridimensional. (*b*) Diagrama de fases. (*c*) Diagrama p–v.

Un estado en el que empieza o termina un cambio de fase se denomina ***estado saturado.*** La región con forma de domo compuesta de estados bifásicos líquido–vapor recibe el nombre de ***domo de vapor.*** Las líneas que bordean el domo de vapor se llaman *líneas de líquido saturado* y *de vapor saturado.* En el extremo del domo, donde se unen las líneas de líquido saturado y de vapor saturado, está el ***punto crítico.*** La *temperatura crítica* T_c de una sustancia pura es la temperatura máxima en la que pueden coexistir las fases de líquido y vapor en equilibrio. La presión del punto crítico se llama *presión crítica,* p_c. El volumen específico en este estado es el *volumen específico crítico.* Los valores de las propiedades del punto crítico para un conjunto de sustancias aparecen en la Tabla A–1 recogida en el Apéndice.

estado saturado

domo de vapor

punto crítico

La superficie tridimensional p–v–T es útil para destacar las relaciones generales entre las tres fases de la sustancia pura en estudio. Sin embargo es conveniente, a menudo, trabajar con proyecciones bidimensionales de la superficie. Estas proyecciones se estudian a continuación.

3.2.2 PROYECCIONES DE LA SUPERFICIE p–v–T

EL DIAGRAMA DE FASES

Si la superficie p–v–T se proyecta sobre el plano presión–temperatura, resulta un diagrama de propiedades conocido como ***diagrama de fases.*** Cuando la superficie se proyecta de este modo, las *regiones* bifásicas se reducen a *líneas*, como muestran las Figs. 3.1*b* y 3.2*b*. Un punto de cualquiera de estas líneas representa todas las mezclas bifásicas a la temperatura y presión correspondientes a ese punto.

diagrama de fases

El término ***temperatura de saturación*** designa la temperatura a la que el cambio de fase tiene lugar para una presión determinada, llamada ***presión de saturación*** a dicha temperatura. Como resulta evidente en el diagrama de fases, para cada presión de saturación hay una única temperatura de saturación, y viceversa.

temp. de saturación
presión de saturación

La *línea* triple de la superficie tridimensional p–v–T se proyecta en *un punto* sobre el diagrama de fases. Este punto se llama ***punto triple.*** Recordemos que el punto triple del agua se utiliza como estado de referencia a la hora de definir las escalas de temperaturas (Sec. 1.5). Por convenio, la temperatura *asignada* al punto triple del agua es 273,16 K (491,69°R). La presión *medida* en el punto triple del agua es 0,6113 kPa (0,00602 atm).

punto triple

La línea que representa la región bifásica sólido–líquido sobre el diagrama de fases se inclina a la izquierda para sustancias que se expanden al congelarse y a la derecha para aquellas que se contraen. Aunque en el diagrama de fases de las Figs. 3.1 y 3.2 se muestra una sola región para la fase sólida, los sólidos pueden existir en diferentes fases sólidas. Por ejemplo, para el agua en estado sólido (hielo) se han identificado siete formas cristalinas diferentes.

EL DIAGRAMA p–v

Al proyectar la superficie p–v–T sobre el plano presión–volumen específico se obtiene el diagrama p–v, representado en las Figs. 3.1*c* y 3.2*c*. Los términos que aparecen en dichas figuras ya han sido definidos.

Para la resolución de problemas resulta conveniente, con frecuencia, emplear un esquema del diagrama p-v. Para facilitar el uso de un esquema así nótese la forma de las líneas de temperatura constante (isotermas). Inspeccionando las Figs. 3.1*c* y 3.2*c* puede verse que para cualquier temperatura *menor que* la temperatura crítica la presión permanece

constante mientras se atraviesa la región bifásica líquido–vapor, pero en las regiones de fase líquida o fase vapor la presión disminuye para una temperatura dada cuando el volumen específico aumenta. Para temperaturas mayores que, o iguales a la temperatura crítica, la presión disminuye continuamente para una temperatura dada cuando aumenta el volumen específico. En este caso no se atraviesa la región bifásica líquido–vapor. La isoterma crítica presenta un punto de inflexión en el punto triple y su pendiente aquí es cero.

EL DIAGRAMA T–v

Al proyectar las regiones de líquido, bifásica líquido–vapor y de vapor de la superficie p–v–T sobre el plano temperatura–volumen específico se obtiene el diagrama T-v representado en la Fig. 3.3. Puesto que el comportamiento p–v–T de todas la sustancias puras revela características similares, la Fig. 3.3 que muestra un diagrama T–v para el agua puede considerarse representativa de todas ellas.

Al igual que se ha dicho para el diagrama p–v, para resolver los problemas resulta a menudo conveniente un esquema del diagrama T–v. Para facilitar el uso de este esquema, observe la forma de las líneas de presión constante (isobaras). Para presiones *menores que* la presión crítica, como por ejemplo la isobara de 10 MPa (98,7 atm) representada en la Fig. 3.3, la temperatura permanece constante con la presión al atravesar la región bifásica. En las regiones monofásicas de líquido y vapor la temperatura aumenta para una presión dada cuando el volumen específico aumenta. Para presiones mayores que, o iguales a la presión crítica, como por ejemplo la correspondiente a 50 MPa en la Fig. 3.3, la temperatura aumenta continuamente para una presión dada cuando el volumen específico también aumenta. En estos casos no se atraviesa la región bifásica líquido–vapor.

Las proyecciones de la superficie p–v–T usadas en este libro para ilustrar procesos no están, en general, dibujadas a escala, al igual que ocurre en otros diagramas de propiedades que se introducen más tarde.

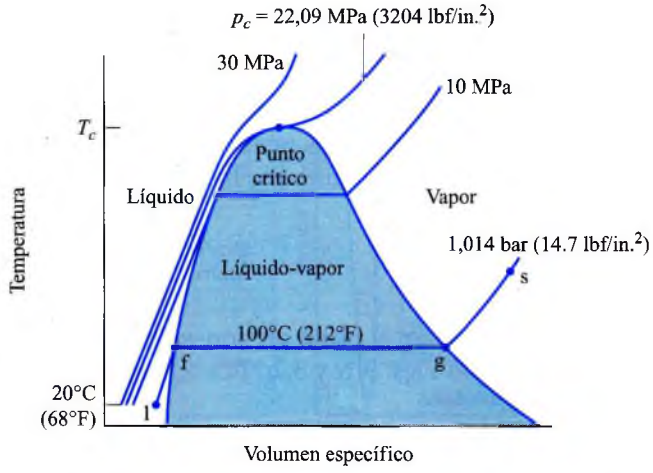


Figura 3.3 Esquema de un diagrama temperatura–volumen específico para el agua mostrando las regiones de líquido, bifásica líquido–vapor y de vapor (no a escala).

3.2.3 ESTUDIO DEL CAMBIO DE FASE

Es instructivo estudiar alguno de los fenómenos que se presentan cuando una sustancia pura sufre un cambio de fase. Comencemos considerando un sistema cerrado con 1 kg masa de agua líquida a 20°C contenido en un dispositivo cilindro–pistón, representado en la Fig. 3.4*a*. Este estado se representa por el punto l de la Fig. 3.3. Supongamos que el agua se calienta lentamente manteniendo su presión constante y uniforme en todo el sistema e igual a 1,014 bar.

ESTADOS EN FASE LÍQUIDA

Cuando el sistema se calienta a presión constante, la temperatura aumenta considerablemente mientras que el volumen específico aumenta ligeramente. En un momento dado el sistema alcanza el estado representado por f en la Fig. 3.3. Este estado es el de líquido saturado correspondiente a la presión especificada. Para el agua a 1,014 bar la temperatura de saturación es 100°C. Los estados de líquido a lo largo de la línea l–f de la Fig. 3.3 reciben el nombre, a veces, de estados de ***líquido subenfriado*** porque la temperatura en estos estados es menor que la temperatura de saturación para la presión dada. Estos estados también se definen como estados de ***líquido comprimido*** porque la presión en cada estado es mayor que la presión de saturación correspondiente a la temperatura del estado. Los nombres líquido, líquido subenfriado y líquido comprimido se utilizan indistintamente.

líquido subenfriado

líquido comprimido

SISTEMAS BIFÁSICOS, MEZCLA LÍQUIDO–VAPOR

Cuando el sistema está en el estado de líquido saturado (estado f de la Fig. 3.3), el suministro de un flujo de calor adicional, a presión constante, da lugar a la formación de vapor sin cambios en la temperatura pero con un aumento considerable en el volumen específico. Como se ve en la Fig. 3.4*b* el sistema consiste ahora en una mezcla bifásica líquido–vapor.

Cuando una mezcla de líquido–vapor existe en equilibrio, la fase líquida es líquido saturado y la fase vapor es vapor saturado. Si el sistema se sigue calentando hasta que la última porción de líquido se haya vaporizado, se alcanza el punto g de la Fig. 3.3, que es el estado de vapor saturado. Las diferentes ***mezclas bifásicas líquido–vapor*** que se dan en el proceso pueden distinguirse una de otra por su ***título,*** x, que es una propiedad intensiva.

mezclas bifásicas líquido-vapor

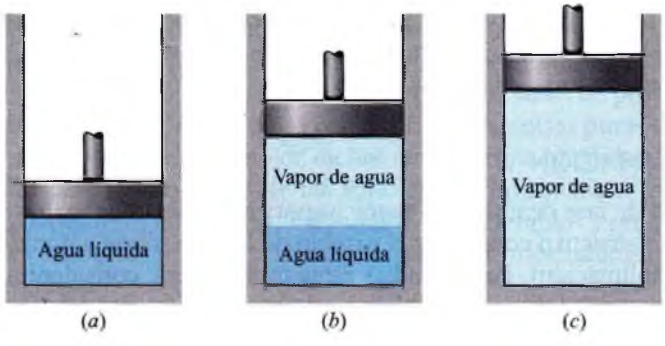


Figura 3.4 Esquema del cambio de fase líquido-vapor, a presión constante, para el agua.

Para una mezcla bifásica líquido–vapor se define como título al cociente entre la masa de vapor presente y la masa total de la mezcla. Es decir,

título

$$x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{líquido}} + m_{\text{vapor}}} \tag{3.1}$$

El valor del título va de 0 a 1: los estados de líquido saturado tienen $x = 0$ y los de vapor saturado corresponden a $x = 1$. Aunque se define como un cociente, el título se da frecuentemente como un porcentaje. Los ejemplos que ilustran el uso del título se recogen en la Sec. 3.3. Pueden definirse parámetros similares para las mezclas bifásicas sólido–vapor y sólido–líquido.

ESTADOS EN FASE DE VAPOR

Volvamos al análisis de las Figs. 3.3 y 3.4. Cuando el sistema está en el estado de vapor saturado (estado g en la Fig. 3.3), un calentamiento adicional, a la presión dada, da lugar a un aumento tanto en temperatura como en volumen específico. La condición del sistema sería ahora la mostrada en la Fig. 3.4*c*. El estado denominado s en la Fig. 3.3 es representativo de los estados que se alcanzarían por dicho calentamiento adicional a presión constante. Un estado como el s recibe frecuentemente el nombre de ***vapor sobrecalentado*** porque el sistema se encuentra a una temperatura mayor que la temperatura de saturación correspondiente a la presión dada.

vapor sobrecalentado

Considérese ahora el mismo experimento ideal para las otras presiones constantes señaladas en la Fig. 3.3, 10 MPa, 22,09 MPa y 30 MPa. La primera de estas presiones es inferior a la presión crítica del agua, la segunda es la presión crítica y la tercera es mayor que la presión crítica. Como antes, sea el estado inicial el de líquido a 20°C. Primero estudiaremos el sistema calentándolo lentamente a 10 MPa. A esta presión, el vapor se formará a una temperatura más alta que la del ejemplo anterior, porque la presión de saturación es mayor (véase la Fig. 3.3). Por otra parte, se producirá un incremento menor en el volumen específico desde líquido saturado a vapor, como consecuencia del estrechamiento del domo de vapor. Fuera de esto, el comportamiento general será el del ejemplo anterior. Consideremos ahora el comportamiento del sistema cuando se calienta a la presión crítica. Como puede verse siguiendo la isobara crítica de la Fig. 3.3 no hay cambio de fase de líquido a vapor. En todos los estados existe una única fase. La vaporización (y el proceso inverso de condensación) se presentan sólo cuando la presión es menor que la presión crítica. Así, en los estados donde la presión es mayor que la presión crítica, los términos líquido y vapor tienden a perder su significado. Incluso, por comodidad al referirnos a tales estados, usamos el término líquido cuando la temperatura es menor que la temperatura crítica y vapor cuando es mayor.

FUSIÓN Y SUBLIMACIÓN

Aunque el cambio de fase de líquido a vapor (vaporización) es el de mayor interés en este libro, es también instructivo considerar el cambio de fase de sólido a líquido (fusión) y de sólido a vapor (sublimación). Para estudiar estas transiciones, consideremos un sistema consistente en una unidad de masa de hielo a una temperatura por debajo de la temperatura del punto triple. Empecemos con el caso en el que el sistema se encuentra en el estado *a* de la Fig. 3.5, donde la presión es mayor que la presión del punto triple. Supongamos que el sistema se calienta lentamente manteniendo su presión constante y uniforme en

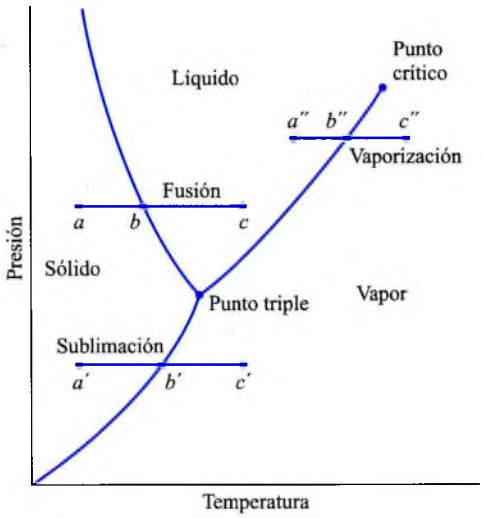


Figura 3.5 Diagrama de fases para el agua (no a escala).

todo él. La temperatura aumenta con el calentamiento hasta que se alcanza el punto *b* (Fig. 3.5). En este estado el hielo es un sólido saturado. Si seguimos suministrando calor a presión constante se produce la formación de líquido sin cambios en la temperatura. Siguiendo con el proceso de calentamiento, el hielo continúa fundiendo hasta que en un momento dado se produce la fusión completa y el sistema sólo contiene líquido saturado. Durante el proceso de fusión la temperatura y la presión permanecen constantes. Para la mayor parte de las sustancias el volumen específico aumenta durante la fusión, pero para el agua el volumen específico del líquido es menor que el volumen específico del sólido. Siguiendo con el calentamiento a la presión dada se produce un aumento en la temperatura llegando a alcanzar el punto *c* en la Fig. 3.5. Consideremos ahora el caso en que el sistema está inicialmente en el estado *a'* de la Fig. 3.5, en el que la presión es menor que la presión del punto triple. En este caso, si el sistema se calienta a presión constante, pasa a través de la región bifásica sólido–vapor alcanzando la región de vapor siguiendo el proceso *a'–b'–c'* mostrado en la Fig. 3.5. El caso de vaporización discutido previamente corresponde a la línea *a''–b''–c''*.

3.3 EL CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Los valores de las propiedades termodinámicas para uso en ingeniería se presentan de varias formas, incluyendo tablas, gráficos, ecuaciones y programas de cálculo por ordenador. En esta sección se pondrá énfasis en el manejo de las *tablas* de propiedades termodinámicas, puesto que se dispone de tablas para muchas sustancias puras de interés en ingeniería y, por tanto, conocer el manejo de dichas tablas es una habilidad importante que es un prerrequisito para el uso eficaz de las aplicaciones informáticas[1] que proporcionan datos de propiedades termodinámicas. Para una serie de ejemplos y problemas propuestos en los diferentes capítulos, se pueden utilizar aplicaciones informáticas que facilitan el cálculo de propiedades.

[1] **Nota del editor**: Además del programa mencionado por los autores: *Interactive Thermodynamics, IT*, existen diversos programas con posibilidad de calcular propiedades. En colaboración con la editorial española se distribuye el programa *Termograf*, que facilita los cálculos de propiedades.

tablas de vapor

Puesto que las tablas para sustancias diferentes se presentan frecuentemente con el mismo formato general, la presente discusión se centra fundamentalmente sobre las Tablas A–2 a A–6 que dan las propiedades del agua, y que se identifican comúnmente como las ***tablas de vapor.*** Las Tablas A–7 a A–9 suministran valores de las propiedades para el Refrigerante 22, las Tablas A–10 a A–12 lo hacen para el Refrigerante 134a, las Tablas A–13 a A–15 se refieren al Amoniaco y las Tablas A–16 a A–18 se refieren al Propano. Todas ellas se utilizan de modo similar, al igual que las tablas para otras sustancias publicadas en la literatura técnica. Las tablas suministradas en el Apéndice se presentan en unidades SI.

3.3.1 CÁLCULO DE LA PRESIÓN, EL VOLUMEN ESPECÍFICO Y LA TEMPERATURA

TABLAS DE LÍQUIDO Y VAPOR

Las propiedades del vapor de agua se listan en la Tabla A-4 y las del agua líquida en la Tabla A–5. A menudo se las denomina tablas de vapor *sobrecalentado* y tablas de líquido *comprimido,* respectivamente. La representación del diagrama de fases de la Fig. 3.6 muestra la estructura de dichas tablas. Puesto que la presión y la temperatura son propiedades independientes en las regiones monofásicas de líquido y vapor, pueden utilizarse para definir los estados en dichas regiones. Según esto, las Tablas A–4 y A–5 se organizan para dar los valores de diferentes propiedades como función de la presión y la temperatura. La primera propiedad recogida es el volumen específico. Las demás propiedades se discutirán en sucesivas secciones.

Para cada una de las presiones tabuladas, los valores dados en la tabla de vapor sobrecalentado (Tabla A–4) *empiezan* con el estado de vapor saturado y a partir de ahí siguen hacia temperaturas crecientes. Los datos en la tabla de líquido comprimido (Tabla A–5) *acaban* con los estados de líquido saturado. Es decir, para una presión dada, los valores de las propiedades se dan para temperaturas crecientes hasta alcanzar la temperatura de satu-

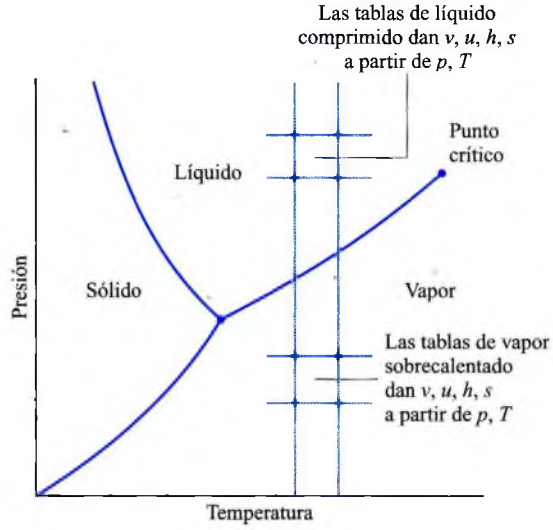


Figura 3.6 Esquema del diagrama de fases para el agua, usado para explicar la estructura de las tablas de líquido comprimido y vapor sobrecalentado (no a escala).

ración. En estas tablas, el valor mostrado entre paréntesis tras la presión en la cabecera de la tabla es la correspondiente temperatura de saturación. ***Por ejemplo...*** en las Tablas A–4 y A–5 a una presión de 10,0 MPa la temperatura de saturación recogida es 311,06°C. ▲

Por ejemplo... para familiarizarse con las Tablas A–4 y A–5 se propone comprobar lo siguiente: la Tabla A–4 da para el volumen específico del vapor de agua a 10,0 MPa y 600°C el valor 0,03837 m^3/kg. A 10,0 MPa y 100°C, la Tabla A–5 da para el volumen específico del agua líquida el valor $1{,}0385 \times 10^{-3}$ m^3/kg. ▲

Los estados obtenidos cuando se resuelven problemas no coinciden frecuentemente de modo exacto sobre la malla de valores suministrados por las tablas de propiedades. Por tanto resulta necesaria la *interpolación* entre entradas adyacentes de la tabla. La interpolación en las tablas deberá hacerse siempre de manera cuidadosa. Las tablas suministradas en el Apéndice se han extraído de tablas más extensas, diseñadas para que la ***interpolación lineal,*** ilustrada en el siguiente ejemplo, pueda utilizarse con suficiente precisión. La interpolación lineal, cuando se utilicen las tablas incluidas en este libro, se considera válida para resolver los ejemplos del texto y los problemas propuestos al final de cada capítulo.

interpolación lineal

Por ejemplo... calculemos el volumen específico del vapor de agua a $p = 10$ bar y $T = 215$°C. La figura 3.7 muestra un ejemplo de datos obtenidos de la Tabla A–4. A la presión de 10 bares, la temperatura específica de 215°C se encuentra entre los valores de la tabla de 200 y 240°C, los cuales aparecen en negrita. Los correspondientes valores del volumen específico aparecen también en negrita. Para calcular el volumen específico, v, correspondiente a 215°C podemos pensar en la *pendiente* de una línea recta que una los estados adyacentes de la tabla, es decir

$$\text{pendiente} = \frac{(0{,}2275 - 0{,}2060)\ m^3/kg}{(240 - 200)°C} = \frac{(v - 0{,}2060)\ m^3/kg}{(215 - 200)°C}$$

Despejando para v, el resultado es $v = 0{,}2141$ m^3/kg. ▲

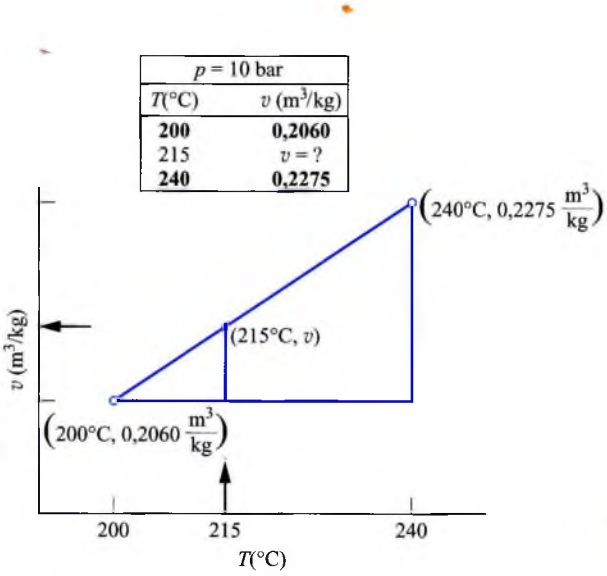


Figura 3.7 Ejemplo de interpolación lineal.

TABLAS DE SATURACIÓN

Las tablas de saturación, Tablas A–2 y A–3, suministran un listado de valores de propiedades para los estados de líquido y vapor saturados. Los valores de las propiedades en dichos estados se representan con los subíndices f y g, respectivamente. La Tabla A–2 se denomina *tabla de temperatura,* porque en ella se listan las temperaturas en la primera columna y en incrementos adecuados. La segunda columna da la correspondiente presión de saturación. Las siguientes dos columnas dan, respectivamente, el volumen específico de líquido saturado, v_f, y el volumen específico del vapor saturado, v_g. La Tabla A–3 se conoce como la *tabla de presión,* ya que son las presiones las que se recogen en la primera columna según incrementos adecuados. Las correspondientes temperaturas de saturación se recogen en la segunda columna. Las dos columnas siguientes dan v_f y v_g, respectivamente.

El volumen específico de una mezcla bifásica líquido–vapor puede determinarse utilizando las tablas de saturación y la definición de título dada por la Ec. 3.1. El volumen total de la mezcla es la suma de los volúmenes de las fases líquida y gaseosa:

$$V = V_{liq} + V_{vap}$$

Dividiendo por la masa total de la mezcla, m, se obtiene un volumen específico *medio* para la mezcla:

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V_{liq}}{m} + \frac{V_{vap}}{m}$$

Puesto que la fase líquida es líquido saturado y la fase vapor es vapor saturado, $V_{liq} = m_{liq} v_f$ y $V_{vap} = m_{vap}\, v_g$, entonces

$$v = \left(\frac{m_{liq}}{m}\right) v_f + \left(\frac{m_{vap}}{m}\right) v_g$$

Introduciendo la definición de título, $x = m_{vap}/m$, y considerando que $m_{liq}/m = 1 - x$, la expresión anterior se transforma en

$$v = (1 - x)\, v_f + x v_g = v_f + x(v_g - v_f) \tag{3.2}$$

El aumento en el volumen específico en la vaporización $(v_g - v_f)$ se representa a menudo como v_{fg}.

Por ejemplo… considérese un sistema consistente en una mezcla bifásica líquido–vapor de agua a 100°C y título 0,9. De la Tabla A–2 para 100°C, $v_f = 1{,}0435 \times 10^{-3}$ m^3/kg y $v_g = 1{,}673$ m^3/kg. El volumen específico de la mezcla es

$$\begin{aligned} v &= v_f + x\,(v_g - v_f) = 1{,}0435 \times 10^{-3} + (0{,}9)(1{,}673 - 1{,}0435 \times 10^{-3}) \\ &= 1{,}506 \text{ m}^3/\text{kg} \end{aligned}$$

Para facilitar la localización de estados en las tablas, es a menudo conveniente usar valores de las tablas de saturación junto con una representación de los diagramas T–v o p–v. Por ejemplo, si el volumen específico v y la temperatura T se conocen, deberá utilizarse la tabla correspondiente de temperatura, Tabla A–2, y determinar los valores de v_f

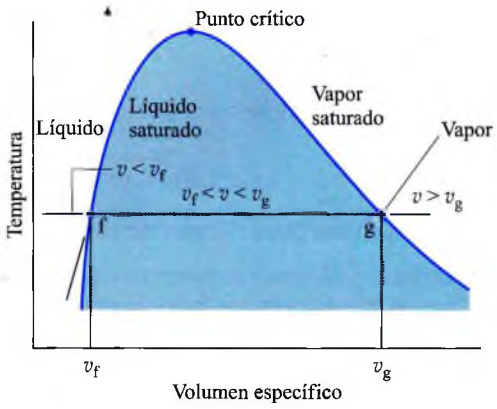
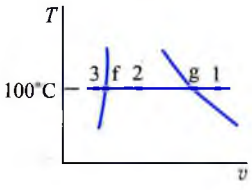


Figura 3.8 Representación de un diagrama T-v específico para el agua, utilizado para explicar el uso de las tablas de saturación.

y v_g. Un diagrama T–v ilustrando estos datos aparece en la Fig. 3.8. Si el volumen específico dado cae entre los dos valores v_f y v_g de los volúmenes específicos, el sistema consiste en una mezcla bifásica líquido–vapor, y la presión es la presión de saturación correspondiente a la temperatura dada. El título para el sistema puede calcularse resolviendo la Ec. 3.2. Si el volumen específico dado es mayor que v_g, el estado está en la región de vapor sobrecalentado. Entonces, interpolando en la Tabla A–4, podrán determinarse la presión y las otras propiedades recogidas en ella. Si el volumen específico dado es menor que v_f, la Tabla A–5 será la adecuada para determinar la presión y las demás propiedades.

Por ejemplo... calculemos la presión del agua en cada uno de los tres estados definidos por una temperatura de 100°C y volúmenes específicos, respectivamente, de $v_1 = 2{,}434\ \text{m}^3/\text{kg}$, $v_2 = 1{,}0\ \text{m}^3/\text{kg}$ y $v_3 = 1{,}0423 \times 10^{-3}\ \text{m}^3/\text{kg}$. La temperatura conocida nos proporciona, en la Tabla A–2, los valores de v_f y v_g: $v_f = 1{,}0435 \times 10^{-3}\ \text{m}^3/\text{kg}$, $v_g = 1{,}673\ \text{m}^3/\text{kg}$. Puesto que v_1 es mayor que v_g, el estado 1 está en la región de vapor. La Tabla A–4 da el valor de 0,70 bar para la presión. A continuación, puesto que v_2 cae entre v_f y v_g, la presión es la presión de saturación correspondiente a 100°C, la cual es 1,014 bar. Finalmente, puesto que v_3 es menor que v_f, el estado 3 está en la región de líquido. La Tabla A–5 nos da una presión de 25 bar. ▲



EJEMPLOS

Los siguientes dos ejemplos muestran el uso de los diagramas T–v o p–v en conjunción con los datos tabulados para determinar los estados finales de un proceso. De acuerdo con el principio de estado se deben conocer dos propiedades intensivas para fijar el estado de los sistemas en estudio.

Ejemplo 3.1

PROBLEMA CALENTAMIENTO DE AGUA A VOLUMEN CONSTANTE

Un recipiente rígido, cerrado, con un $v = 0{,}5\ \text{m}^3$ se calienta con una placa eléctrica. Inicialmente el recipiente contiene agua como una mezcla bifásica de líquido saturado y vapor saturado a $p = 1$ bar y título de 0,5. Tras calentarlo, la presión se eleva a 1,5 bar. Dibuja los estados inicial y final en un diagrama T–v y determina

(a) La temperatura, en °C, para cada estado.

(b) La masa de vapor presente en cada estado, en kg.

(c) Si se sigue calentando, determina la presión, en bar, en el recipiente cuando éste sólo contiene vapor saturado.

SOLUCIÓN

Conocido: Una mezcla bifásica de agua en un recipiente cerrado y rígido se calienta en una placa eléctrica. Se conocen la presión inicial y el título y la presión final.

Se debe hallar: Los estados inicial y final representados sobre un diagrama T–v, la temperatura y la masa de vapor en dichos estados y, si se sigue calentando, la presión del recipiente cuando sólo contenga vapor saturado.

Datos conocidos y diagramas:

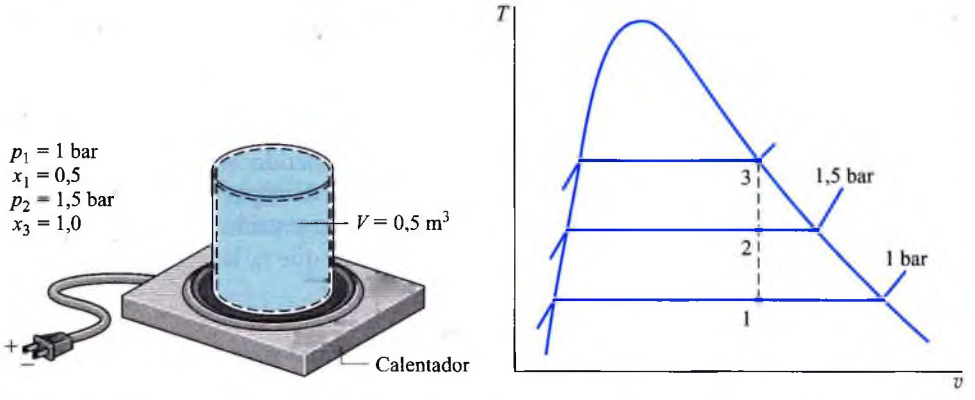


Figura E.3.1

Consideraciones e hipótesis:

1. El agua en el recipiente es un sistema cerrado.
2. Los estados 1, 2 y 3 son estados de equilibrio.
3. El volumen del recipiente permanece constante.

Análisis: Se necesitan dos propiedades independientes para fijar los estados 1 y 2. En el estado inicial se conocen la presión y el título. Como son independientes el estado es conocido. El estado 1 se muestra sobre el diagrama T–v en la región bifásica. El volumen específico en el estado 1 se obtiene gracias al título y la expresión 3.2. Es decir

$$v_1 = v_{f1} + x(v_{g1} - v_{f1})$$

De la Tabla A-3 para $p_1 = 1$ bar, $v_{f1} = 1{,}0432 \times 10^{-3}$ m^3/kg y $v_{g1} = 1{,}694$ m^3/kg. Así

$$v_1 = 1{,}0432 \times 10^{-3} + 0{,}5\ (1{,}694 - 1{,}0432 \times 10^{-3}) = 0{,}8475 \text{ m}^3/\text{kg}$$

En el estado 2, se conoce la presión. La otra propiedad requerida para fijar el estado es el volumen específico v_2. El volumen y la masa son constantes, así $v_2 = v_1 = 0{,}8475$ m^3/kg. Para $p_2 = 1{,}5$ bar, la Tabla A-3 da $v_{f2} = 1{,}0582 \times 10^{-3}$ m^3/kg y $v_{g2} = 1{,}159$ m^3/kg. Puesto que

1 $$v_{f2} < v_2 < v_{g2}$$

2 el estado 2 debe estar en la región bifásica también. El estado 2 se representa también en el diagrama T-v anterior.

(a) Puesto que los estados 1 y 2 están en la región bifásica líquido-vapor, las temperaturas corresponden a las temperaturas de saturación para las presiones dadas. La Tabla A-3 da

$$T_1 = 99{,}63\ ^\circ\text{C y } T_2 = 111{,}4\ ^\circ\text{C}$$

(b) Para hallar la masa de vapor de agua presente, utilizamos el volumen y el volumen específico para hallar la *masa* total, m. Es decir

$$m = \frac{V}{v} = \frac{0{,}5\ \text{m}^3}{0{,}8475\ \text{m}^3/\text{kg}} = 0{,}59\ \text{kg}$$

Entonces, con la Ec. 3.1 y el valor del título dado, la masa de vapor en el estado 1 es

$$m_{g1} = x_1\, m = 0{,}5\ (0{,}59\ \text{kg}) = 0{,}295\ \text{kg}$$

La masa de vapor en el estado 2 se halla de forma similar usando el título x_2. Para calcular x_2 se resuelve la Ec. 3.2 para el título introduciendo el dato de volumen específico de la Tabla A-3 para una presión de 1,5 bar, junto con el valor conocido de v como sigue a continuación

$$x_2 = \frac{v - v_{f2}}{v_{g2} - v_{f2}} = \frac{0{,}8475 - 1{,}0528 \times 10^{-3}}{1{,}159 - 1{,}0528 \times 10^{-3}} = 0{,}731$$

Entonces, con la Ec. 3.1

$$m_{g2} = 0{,}731\ (0{,}59\ \text{kg}) = 0{,}431\ \text{kg}$$

(c) Si el calentamiento continuase el estado 3 estaría sobre la curva de vapor saturado, como se ve en el diagrama T-v anterior. Así, la presión sería la correspondiente presión de saturación. Interpolando en la Tabla A-3 para $v_g = 0{,}8475\ \text{m}^3/\text{kg}$, $p_3 = 2{,}11$ bar.

---

1. El procedimiento para definir el estado 2 es el mismo que el de la discusión de la fig. 3.8.
2. Puesto que el proceso sucede a volumen específico constante, el estado está sobre una vertical.
3. Si se sigue calentando a presión a volumen constante más allá del estado 3, el estado final estará sobre la región de vapor sobrecalentado y los valores de las propiedades se localizarán en la Tabla A–4. Como ejercicio, verifíquese que para la presión final de 3 bar, la temperatura sería aproximadamente 282°C.

Ejemplo 3.2

PROBLEMA CALENTAMIENTO DE AMONÍACO A PRESIÓN CONSTANTE

Un conjunto cilindro-pistón que contiene 0,1 kg de amoniaco, inicialmente como vapor saturado, se coloca sobre una placa eléctrica. Debido al peso del pistón y a la presión ejercida por la atmósfera la presión en el amoniaco es de 1,5 bar. Se calienta lentamente de modo que el amoniaco se expande a presión constante hasta una temperatura de 28°C. Muestra los estados inicial y final en los diagramas T–v y p–v y determina

(a) el volumen ocupado en cada estado, en m^3.

(b) el trabajo realizado en el proceso, en kJ.

SOLUCIÓN

Conocido: Se calienta amoniaco en un conjunto vertical cilindro-pistón desde vapor saturado hasta una temperatura final conocida.

Se debe hallar: Los estados inicial y final representados sobre diagramas T–v y p–v, y el volumen en cada estado y el trabajo del proceso.

Datos conocidos y diagramas:

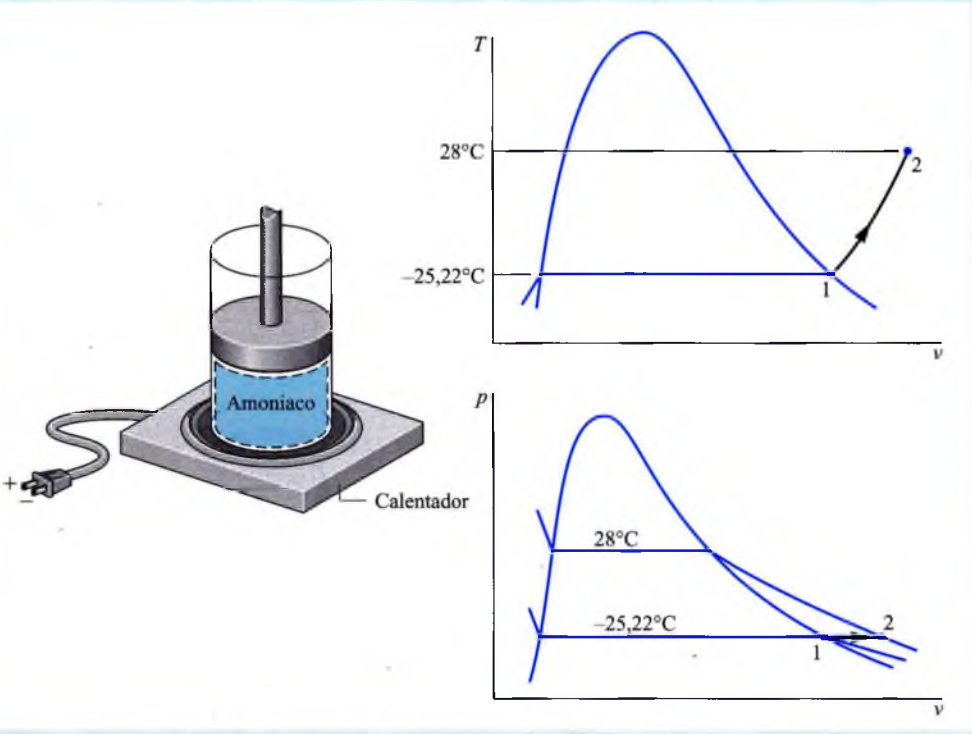


Figura E.3.2

Consideraciones e hipótesis:

1. El amoniaco es un sistema cerrado.
2. Los estados 1 y 2 son estados de equilibrio.
3. El proceso se realiza a presión constante.

Análisis: El estado inicial es vapor saturado a 1,5 bar. Puesto que el proceso es a presión constante, el estado final está en la zona de vapor sobrecalentado y queda determinado por las condiciones $p_2 = 1{,}5$ bar y $T_2 = 28°C$. Los estados incial y final se muestran en los diagramas de la figura anterior.

(a) Los volúmenes ocupados por el amoniaco en los estados 1 y 2 se obtienen usando la masa dada y los correspondientes volúmenes específicos. De la Tabla A-14 para $p_1 = 1{,}5$ bar obtenemos $v_1 = v_{g1} = 0{,}7787$ m^3/kg. Así

$$\begin{aligned} V_1 &= mv_1 = (0{,}1 \text{ kg})\ (0{,}7787 \text{ m}^3/\text{kg}) \\ &= 0{,}07787 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Interpolando en la Tabla A-15 para $p_2 = 1{,}5$ bar y $T_2 = 28$ °C obtenemos $v_2 = 0{,}9655$ m^3/kg. Así

$$\begin{aligned} V_2 &= mv_2 = (0{,}1 \text{ kg})\ (0{,}9655 \text{ m}^3/\text{kg}) \\ &= 0{,}09655 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

(b) En este caso el trabajo se puede calcular usando la Ec. 2.17. Puesto que la presión es constante

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p\,dV = p(V_2 - V_1)$$

Sustituyendo los valores

1 $$W = 1{,}5 \text{ bar } (0{,}09655 - 0{,}07787) \text{ m}^3 \left| \frac{10^2 \text{kPa}}{\text{bar}} \right|$$
$$= 2{,}8 \text{ kJ}$$

1 Nótese el uso de los factores de conversión en éste cálculo.

3.3.2 CÁLCULO DE LA ENERGÍA INTERNA Y LA ENTALPÍA ESPECÍFICAS

En muchos análisis termodinámicos aparece la suma de la energía interna U y del producto de la presión p por el volumen V. Como la suma $U + pV$ aparecerá frecuentemente en discusiones sucesivas, es conveniente dar a esta combinación un nombre, ***entalpía***, y un símbolo propio, H. Por definición

entalpía

$$H = U + pV \tag{3.3}$$

Puesto que U, p y V son todas ellas propiedades, esta combinación es también una propiedad. La entalpía puede ser expresada en términos de masa unidad

$$h = u + pv \tag{3.4}$$

y por mol

$$\bar{h} = \bar{u} + p\bar{v} \tag{3.5}$$

Las unidades para la entalpía son las mismas que para la energía interna.

Las tablas de propiedades introducidas en la Sec. 3.3.1 dan la presión, el volumen específico y la temperatura, y además proporcionan valores específicos de la energía interna u, la entalpía h y la entropía s. El uso de estas tablas para evaluar u y h se describe en esta sección, dejando la consideración de la entropía hasta que se introduzca en el Capítulo 6.

Los datos para la energía interna específica u y la entalpía específica h se obtienen de las tablas de propiedades de la misma forma que el volumen específico. Para estados de saturación, los valores de u_f y u_g, así como los de h_f y h_g, se tabulan para la presión de saturación o la temperatura de saturación. La energía interna específica para una mezcla bifásica líquido–vapor se calcula, para un título dado, del mismo modo que se calculaba el volumen específico:

$$u = (1 - x)u_f + xu_g = u_f + x(u_g - u_f) \tag{3.6}$$

El incremento de energía interna específica en una vaporización $(u_g - u_f)$ se denota a menudo como u_{fg}. De modo similar, la entalpía específica para una mezcla bifásica líquido–vapor se calcula en función del título mediante

$$h = (1 - x)h_f + xh_g = h_f + x(h_g - h_f) \tag{3.7}$$

El incremento de entalpía durante la vaporización $(h_g - h_f)$ se tabula frecuentemente, por conveniencia, bajo la denominación h_{fg}.

Por ejemplo... para ilustrar el uso de las Ecs. 3.6 y 3.7 determinaremos la entalpía específica del Refrigerante 22 cuando su temperatura es 12 °C y su energía interna específica es 144,58 kJ/kg. Consultando la Tabla A–7, el valor de la energía interna específica cae entre u_f y u_g a 12 °C, de modo que el estado es una mezcla bifásica líquido–vapor. El título de la mezcla se obtiene usando la Ec. 3.6 y los datos de la Tabla A–7 del modo siguiente:

$$x = \frac{u - u_f}{u_g - u_f} = \frac{144{,}58 - 58{,}77}{230{,}38 - 58{,}77} = 0{,}5$$

Entonces, con los valores de la Tabla A–7, la Ec. 3.7 da

$$\begin{aligned} h &= (1 - x)\, h_f + x h_g \\ &= (1 - 0{,}5)(59{,}35) + 0{,}5(253{,}99) = 156{,}67 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$ ▲

En las tablas de vapor sobrecalentado para el agua y el Refrigerante–12, u y h se tabulan junto con v como funciones de la temperatura y la presión. ***Por ejemplo...*** evaluaremos T, v y h para el agua a 0,1 MPa y con una energía interna específica de 2.537,3 kJ/kg. Volviendo a la Tabla A–3, obsérvese que el valor dado de u es mayor que u_g a 1,0 bar (u_g = 2.506,1 kJ/kg). Esto sugiere que el estado se encuentra en la región de vapor sobrecalentado. De la Tabla A–4 se extrae que T = 120°C, v = 1,793 m^3/kg y h = 2.716,6 kJ/kg. De otra parte, h y u se relacionan por la definición de h:

$$\begin{aligned} h &= u + pv \\ &= 2537{,}3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \left(10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)\left(1{,}793 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right)\left|\frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ N·m}}\right| \\ &= 2537{,}3 + 179{,}3 = 2716{,}6 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$ ▲

La energía interna y la entalpía específicas para los estados líquidos del agua se recogen en la Tabla A–5. El formato de esta tabla es el mismo que el de la tabla de vapor sobrecalentado considerada previamente. De acuerdo con esto, los valores de las propiedades para los estados líquidos se obtienen del mismo modo que para los estados de vapor.

La Tabla A–6 da las propiedades de los estados de equilibrio de sólido saturado y vapor saturado para el agua. La primera columna recoge la temperatura y la segunda da la correspondiente presión de saturación. Estos estados están a presiones y temperaturas *por debajo* de las del punto triple. Las siguientes dos columnas dan el volumen específico del sólido saturado v_i y el del vapor saturado v_g, respectivamente. La tabla proporciona también la energía interna, la entalpía y la entropía específicas para los sólidos saturados y los vapores saturados en cada una de las temperaturas listadas.

ESTADOS DE REFERENCIA Y VALORES DE REFERENCIA

Los valores de u, h y s dados en las tablas de propiedades no se obtienen por medida directa sino que se calculan a partir de otros datos que pueden determinarse experimentalmente de modo más sencillo. Los procedimientos informatizados de cálculo requieren el uso del segundo principio de la Termodinámica, por eso el estudio de estos procedimientos se pospone hasta el Cap. 11 después de haber introducido el segundo principio. Sin embargo, como calculamos u, h y s, la cuestión de los ***estados de referencia*** y los ***valores de referencia*** resulta importante y por ello se considera, brevemente, en los siguientes párrafos.

estados de referencia
valores de referencia

Cuando se aplica el balance de energía, lo que importa son las *diferencias* entre las energías interna, cinética y potencial de los dos estados, y *no* los valores de estas cantidades de energía en cada uno de los dos estados. Consideraremos el caso de la energía potencial como ejemplo. El valor numérico de la energía potencial medida desde la superficie de la Tierra es distinto del valor relativo al tope de un asta de bandera en el mismo lugar. Sin embargo, la diferencia de la energía potencial entre cualesquiera dos alturas es precisamente la misma independientemente del nivel seleccionado, porque dicho nivel se cancela en el cálculo. De modo similar pueden asignarse valores a la energía interna específica y la entalpía relativos a valores arbitrarios de referencia correspondientes a estados arbitrarios de referencia. El uso de estos valores en el caso de una propiedad particular determinada con relación a una referencia arbitraria no resulta ambiguo en tanto que los cálculos a desarrollar incluyan sólo diferencias en dicha propiedad, pues entonces se cancela el valor de referencia. Sin embargo, cuando se desarrollan reacciones químicas entre las sustancias en estudio debe darse especial atención al tema de estados y valores de referencia. En el Cap. 13 se recoge una discusión de cómo se asignan los valores de las propiedades cuando se analizan sistemas reactivos.

Los valores tabulados de u y h para el agua y los Refrigerantes 22 y 134a proporcionados en el Apéndice son relativos a los estados y valores de referencia presentados a continuación. Para el agua, el estado de referencia es líquido saturado a 0,01°C. En este estado, la energía interna específica se iguala a cero. El valor de la entalpía específica se calcula utilizando $h = u + pv$, a partir de los valores tabulados para p, v y u. Para el amoniaco, el propano y los refrigerantes, el estado de referencia es líquido saturado a –40°C. En este estado de referencia la entalpía específica se hace igual a 0. El valor de la energía interna específica se calcula utilizando $u = h - pv$, sustituyendo los valores tabulados para p, v y h. Nótese en las Tablas A–7 y A–10 que esto lleva a valores negativos para la energía interna en el estado de referencia. Esto enfatiza que lo importante no son los valores numéricos asignados a u y h en un estado dado sino sus *diferencias* entre los estados. Los valores asignados a estados particulares cambian si cambia el estado de referencia o el valor de referencia, sin embargo las diferencias permanecen constantes.[2]

3.3.3 EL CÁLCULO DE PROPIEDADES MEDIANTE APLICACIONES INFORMÁTICAS

El uso de aplicaciones informáticas como las ya mencionadas para calcular propiedades termodinámicas se ha consolidado en ingeniería. Los programas de cálculo se pueden clasificar en dos categorías: aquéllos que proporcionan solamente datos para estados aislados y aquéllos que proporcionan datos dentro de un paquete de simulación más completo. El uso de aplicaciones informáticas para el análisis en ingeniería facilita un potente enfoque. Con todo es conveniente tener en cuenta que:[3]

- Una aplicación informática *completa* y *amplía* un análisis cuidadoso pero no lo puede sustituir.

---

[2] **Nota del traductor:** Conviene tener en cuenta que los valores obtenidos mediante un programa de ordenador pueden diferir ligeramente de los obtenidos con las tablas de este libro si el programa utiliza en sus cálculos expresiones, para el modelo de la sustancia, distintas a las empleadas en la construcción de dichas tablas pero utiliza los mismos valores de referencia. Cuando los valores de referencia sean distintos en uno y otro caso, el cálculo de propiedades puede ofrecer resultados muy dispares en el caso de las propiedades específicas. En este caso, las variaciones de las propiedades específicas entre dos estados, tanto si se han calculado a partir de valores proporcionados por un programa como a partir de las tablas, presentarán resultados concordantes.

[3] Véase la nota de la pág. 93 (Cap. 3).

- Los valores proporcionados por una aplicación deben contrastarse de forma selectiva con los obtenidos mediante una calculadora u otro método independiente.
- Las gráficas obtenidas con ordenador deben analizarse para ver si su apariencia es razonable y presentan la tendencia esperada.

3.3.4 EJEMPLOS

En los siguientes ejemplos se analizan procesos en sistemas cerrados mediante el balance de energía. En cada caso se usan representaciones en diagramas T–v y/o p–v en conjunción con las tablas adecuadas para obtener los datos de propiedades necesarios. El uso de diagramas de propiedades y datos tabulados introduce un nivel adicional de dificultad en relación con problemas similares del capítulo 2.

Ejemplo 3.3

PROBLEMA AGUA QUE SE AGITA A VOLUMEN CONSTANTE

Un depósito rígido bien aislado con un volumen de 3 m^3 contiene vapor de agua saturado a 100°C. Se agita el agua enérgicamente hasta que su presión alcanza 1,5 bar. Determínese la temperatura en el estado final, en °C, y el trabajo durante el proceso, en julios.

SOLUCIÓN

Conocido: El vapor de agua en un depósito rígido bien aislado se lleva, agitándolo, desde el estado de vapor saturado a 100 °C hasta una presión de 1,5 bar.

Se debe hallar: La temperatura en el estado final y el trabajo

Datos conocidos y diagramas:

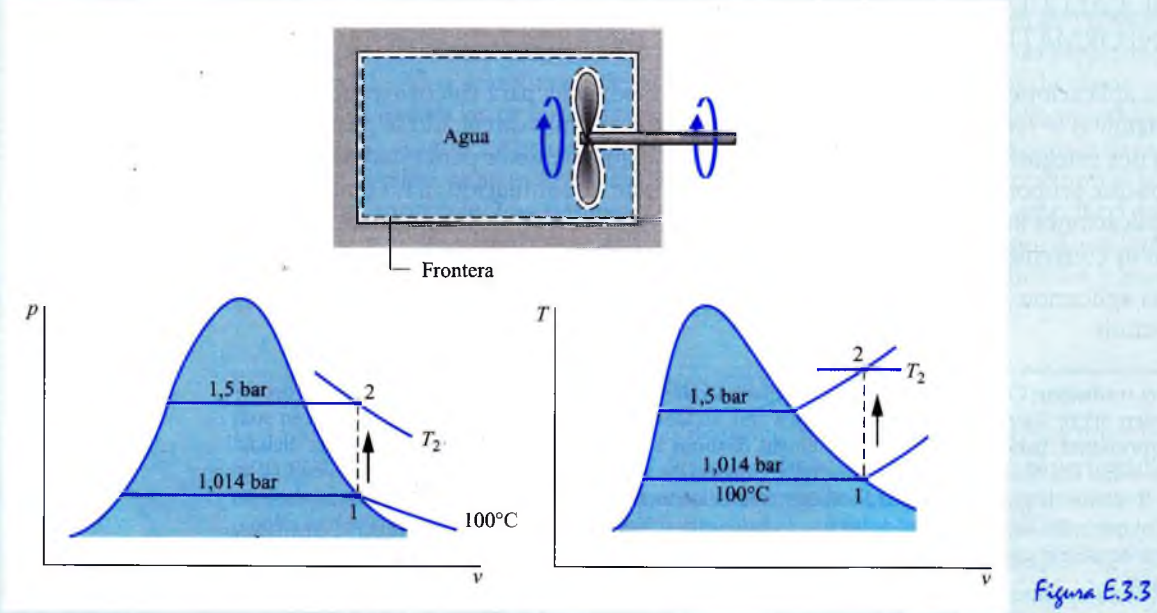


Figura E.3.3

Consideraciones e hipótesis:

1. El agua es un sistema cerrado.
2. Los estados inicial y final están en equilibrio. No hay variación neta en las energías cinética y potencial.
3. No hay transferencia de calor con el entorno.
4. El volumen del depósito permanece constante.

Análisis: Para determinar el estado final de equilibrio se necesitan los valores de dos propiedades intensivas independientes. Una de estas es la presión, $p_2 = 1{,}5$ bar, y la otra es el volumen específico: $v_2 = v_1$. Los volúmenes específicos inicial y final son iguales porque también lo son la masa y el volumen total. Los estados inicial y final se representan en los diagramas T–v y p–v adjuntos.

De la Tabla A–2, $v_1 = v_g$ (100 °C) = 1,673 m^3/kg, $u_1 = u_g$ (100 °C) = 2.506,5 kJ/kg. Usando $v_2 = v_1$ e interpolando en la Tabla A–4 con $p_2 = 1{,}5$ bar

$$T_2 = 273\ ^\circ\text{C} \qquad u_2 = 2767{,}8\ \text{kJ/kg}$$

Ahora, con las consideraciones 2 y 3, el balance de energía para el sistema se reduce a

$$\Delta U + \Delta EC^{0} + \Delta EP^{0} = Q^{0} - W$$

Ordenando términos

$$W = -(U_2 - U_1) = -m(u_2 - u_1)$$

Para calcular W se necesita la masa del sistema. Esta puede determinarse a partir del volumen total y del volumen específico:

$$m = \frac{V}{v_1} = \left(\frac{3\ \text{m}^3}{1{,}673(\text{m}^3/\text{kg})}\right) = 1{,}793\ \text{kg}$$

Finalmente, sustituyendo valores en la expresión para W,

$$W = -(1{,}793\ \text{kg})\ (2767{,}8 - 2506{,}5)\ \text{kJ/kg} = -468{,}7\ \text{kJ}$$

donde el signo menos significa que la transferencia de energía mediante trabajo es hacia el sistema.

---

1 Aunque los estados inicial y final son estados de equilibrio, los estados intermedios no están en equilibrio. Para enfatizar esto, el proceso se ha indicado sobre los diagramas T–v y p–v mediante una línea de puntos. Las líneas continuas están reservadas en los diagramas de propiedades sólo para los procesos que pasan a través de estados de equilibrio (procesos cuasiestáticos). El análisis ilustra la importancia de representar cuidadosamente los diagramas de propiedades como una herramienta útil para la resolución de problemas.

Ejemplo 3.4

PROBLEMA ANÁLISIS DE DOS PROCESOS SUCESIVOS

El agua contenida en un dispositivo cilindro–pistón sufre dos procesos sucesivos desde un estado donde la presión inicial es 10 bar y la temperatura es 400°C.

Proceso 1–2: El agua se enfría mientras es comprimida a presión constante hasta el estado de vapor saturado a 10 bar.

Proceso 2–3: El agua se enfría a volumen constante hasta 150°C.

(a) Represéntense ambos procesos sobre los diagramas T–v y p–v.

(b) Determínese el trabajo, en kJ/kg, para el proceso completo.

(c) Determínese la transferencia de calor, en kJ/kg, para el proceso completo.

SOLUCIÓN

Conocido: El agua contenida en un dispositivo cilindro–pistón sigue dos procesos: es enfriada y comprimida a presión constante, y después es enfriada a volumen constante.

Se debe hallar: La representación de ambos procesos sobre los diagramas T–v y p-v. Determínese el trabajo neto y la transferencia neta de calor para el proceso completo, por unidad de masa contenida dentro del dispositivo cilindro–pistón.

Datos conocidos y diagramas:

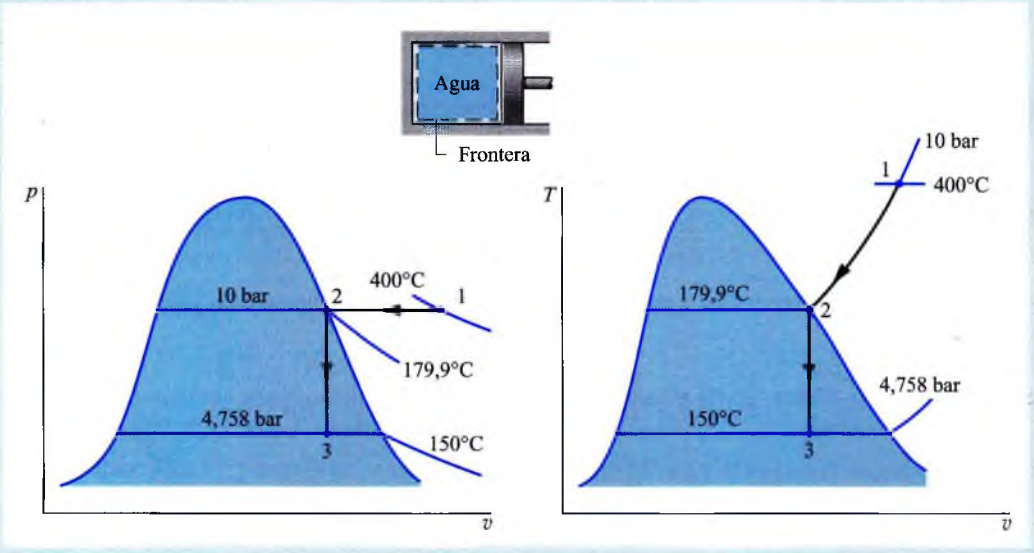


Figura E.3.4

Consideraciones e hipótesis:

1. El agua es un sistema cerrado.
2. El pistón es el único modo de trabajo.
3. No hay cambios en las energías cinética y potencial.

Análisis:

(a) Los diagramas adjuntos T–v y p–v muestran los dos procesos. Puesto que la temperatura en el estado 1, $T_1 = 400°C$, es mayor que la temperatura de saturación correspondiente a $p_1 = 10{,}0$ bar: 179,9°C, el estado 1 está localizado en la región de vapor sobrecalentado.

(b) Puesto que el pistón es el único mecanismo de trabajo

$$W = \int_1^3 p\,dV = \int_1^2 p\,dV + \cancelto{0}{\int_2^3 p\,dV}$$

La segunda integral se anula porque el volumen es constante en el Proceso 2–3. Dividiendo por la masa y recordando que la presión es constante para el Proceso 1–2

$$\frac{W}{m} = p(v_2 - v_1)$$

El volumen específico en el estado 1 se encuentra con la Tabla A–4 usando $p_1 = 10$ bar y $T_1 = 400°C$: $v_1 = 0{,}3066$ m^3/kg. También $u_1 = 2.957{,}3$ kJ/kg. El volumen específico en el estado 2 es el valor para el vapor saturado a 10 bar: $v_2 = 0{,}1944$ m^3/kg, de la Tabla A–3. Por consiguiente

$$\frac{W}{m} = (10 \text{ bar})(0{,}1944 - 0{,}3066)\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right)\left|\frac{10^5 \text{ N/m}^2}{1 \text{ bar}}\right|\left|\frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ N·m}}\right|$$

$$= -112{,}2 \text{ kJ/kg}$$

El signo menos indica que el trabajo se hace sobre el vapor de agua mediante el pistón.

(c) El balance de energía para el proceso *completo* se reduce a

$$m(u_3 - u_1) = Q - W$$

Reordenando

$$\frac{Q}{m} = (u_3 - u_1) + \frac{W}{m}$$

Para evaluar la transferencia de calor se necesita u_3, energía interna específica en el estado 3. Puesto que T_3 es conocida y $v_3 = v_2$, se conocen dos propiedades intensivas independientes que juntas determinan el estado 3. Para hallar u_3 se resuelve primero la expresión para el título

$$x_3 = \frac{v_3 - v_{f3}}{v_{g3} - v_{f3}} = \frac{0{,}1944 - 1{,}0905 \times 10^{-3}}{0{,}3928 - 1{,}0905 \times 10^{-3}} = 0{,}494$$

donde v_{f3} y v_{g3} se toman de la Tabla A–2 a 150°C. Entonces

$$u_3 = u_{f3} + x_3(u_{g3} - u_{f3}) = 631{,}68 + 0{,}494(2.559{,}5 - 631{,}98)$$
$$= 1583{,}9 \text{ kJ/kg}$$

donde u_{f3} y u_{g3} se toman de la Tabla A–2 a 150 °C

Sustituyendo valores en el balance de energía

$$\frac{Q}{m} = 1583{,}9 - 2957{,}3 + (-112{,}2) = -1485{,}6 \text{ kJ/kg}$$

El signo menos señala que la energía es cedida *al exterior* mediante transferencia de calor.

El siguiente ejemplo puede ser resuelto con un programa informático adecuado que calcule los valores de las propiedades en los estados, calcule los resultados y los represente en forma gráfica.

Ejemplo 3.5

PROBLEMA REPRESENTACIÓN DE DATOS TERMODINÁMICOS UTILIZANDO UNA APLICACIÓN INFORMÁTICA

Represéntese, para el sistema del Ejemplo 3.1, la transferencia de calor, en kJ, y la masa presente de vapor saturado, en kg, ambas frente a la presión del estado 2 en el rango 1-2 bar. Analícense los resultados.

SOLUCIÓN

Conocido: Una mezcla bifásica líquido-vapor de agua se calienta en un recipiente rígido y cerrado. La presión y título iniciales se conocen. La presión del estado final varía de 1 a 2 bar.

Se debe hallar: La representación de la transferencia de calor y la masa de vapor saturado presente, ambas frente a la presión del estado final. Analícese.

Datos conocidos y diagramas: Véase Fig. E 3.1.

Consideraciones e hipótesis:

1. No hay trabajo.
2. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.
3. Véase el Ejemplo 3.1 para las demás consideraciones.

Análisis: La transferencia de calor se obtiene del balance de energía. Con las consideraciones 1 y 2, dicho balance se reduce a

$$\Delta U + \Delta \cancelto{0}{EC} + \Delta \cancelto{0}{EP} = Q - \cancelto{0}{W}$$

o bien

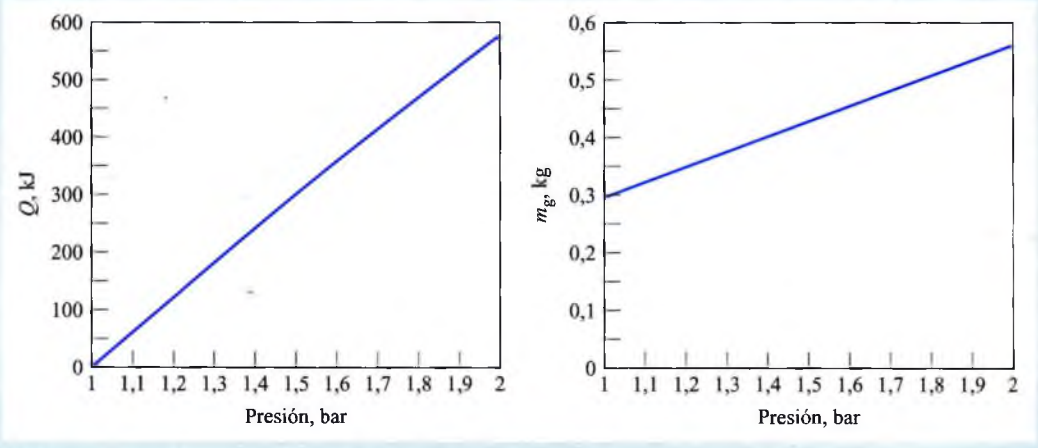
$$Q = m(u_2 - u_1)$$

Obteniendo este valor para una serie de estados finales en los que p varíe de 1 bar a 2 bar, por ejemplo con saltos de 0,1 bar, se obtiene una tabla de valores de Q que se puede representar, de acuerdo con las características de la aplicación informática[4] que se utilice.

Asimismo se calcula con dicha aplicación el valor de v_g y x para cada uno de los valores de p_2 en el intervalo 1-2 bar, calculando m_{g2} con

$$m_{g2} = x_2 \cdot m$$

La representación de Q y m_{g2} obtenida es



De la primera de estas gráficas puede concluirse que la transferencia de calor al agua varía directamente con la presión. La representación de m_g muestra que la masa de vapor saturado presente en 2 también crece cuando la presión crece. Ambos resultados son razonables en el tipo de proceso considerado.

4 **Nota del traductor:** Este y otros ejemplos en los que los autores se refieren a la aplicación IT se han traducido de acuerdo con lo señalado en la nota 1 del prólogo (p.V).

3.3.5 LOS CALORES ESPECÍFICOS c_v Y c_p

Son varias las propiedades relacionadas con la energía interna que son importantes en Termodinámica. Una de ellas es la propiedad entalpía introducida en la Sec. 3.3.2. Otras dos, conocidas como *calores específicos,* se presentan en esta sección. Los calores específicos son particularmente útiles cuando los cálculos termodinámicos corresponden al *modelo de gas ideal* introducido en la Sec. 3.5.

Las propiedades intensivas c_v y c_p se definen, para sustancias puras simples compresibles, como las siguientes derivadas parciales de las funciones $u(T, v)$ y $h(T, p)$, respectivamente:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \tag{3.8}$$

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \tag{3.9}$$

donde los subíndices v y p representan, respectivamente, las variables que se mantienen fijas durante la diferenciación. Los valores para c_v y c_p pueden obtenerse mediante la mecánica estadística utilizando medidas *espectroscópicas.* Pueden también determinarse macroscópicamente mediante medidas de propiedades con gran precisión. Puesto que u y h pueden expresarse bien sobre la base de masa unidad, bien por mol, los valores de los calores específicos pueden expresarse de modo similar. Las unidades SI son kJ/kg·K o bien kJ/kmol·K. Sus correspondientes unidades inglesas son Btu/lb·°R o Btu/lbmol·°R.

La propiedad k, denominada *razón de calores específicos*, es simplemente el cociente

$$k = \frac{c_p}{c_v} \tag{3.10}$$

Las propiedades c_v y c_p se conocen como ***calores específicos*** (o *capacidades caloríficas*) porque en ciertas *condiciones especiales* relacionan el cambio de temperatura en un sistema con la cantidad de energía añadida por transferencia de calor. Sin embargo, es preferible generalmente pensar en c_v y c_p en términos de sus definiciones, Ecs. 3.8 y 3.9, y no con referencia a su interpretación restrictiva relacionada con la transferencia de calor.

calores específicos

En general, c_v es una función de v y T (o p y T), y c_p depende de p y T (o v y T). La Fig. 3.9 muestra la variación de c_p para el vapor de agua en función de la temperatura y la presión. Las fases de vapor de otras sustancias muestran un comportamiento similar. Nótese que en la figura aparece la variación de c_p con la temperatura en el límite en que la presión tiende a cero. En este límite c_p aumenta con la temperatura, característica que muestran otros gases también. Nos referiremos de nuevo a tales valores *a presión cero* para c_v y c_p en la Sec. 3.6.

Los valores del calor específico se conocen para sólidos, líquidos y gases comunes. Los valores para gases se introducen en la Sec. 3.5 como una parte de la discusión del modelo de gas ideal. Los valores para algunos sólidos y líquidos comunes se introducen en la Sec. 3.3.6 como una parte de la discusión del modelo de sustancia incompresible.

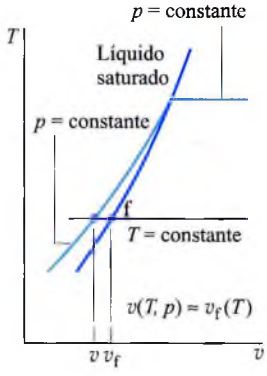
3.3.6 CÁLCULO DE PROPIEDADES DE LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

A menudo se pueden emplear métodos especiales para calcular propiedades de líquidos y sólidos. Estos métodos proporcionan aproximaciones simples, pero precisas, que no requieren de cálculos tan exactos como en el caso de la tabla de líquido comprimido para

el agua, Tabla A–5. A continuación se discuten dos de dichos métodos: aproximaciones que utilizan propiedades de líquido saturado y el modelo de sustancia incompresible.

APROXIMACIONES PARA LÍQUIDOS USANDO PROPIEDADES DE LÍQUIDO SATURADO

Se pueden obtener valores aproximados para v, u y h en estados de fase líquida usando los datos de líquido saturado. Para ilustrar esto refirámonos a las tablas de líquido comprimido, Tabla A–5. Esta tabla muestra que el volumen específico y la energía interna específica cambian muy poco con la presión *a una temperatura dada.* Como los valores de v y u varían sólo gradualmente con los cambios de presión a temperatura fija, las aproximaciones siguientes resultan razonables para muchos cálculos en ingeniería:



$$v(T, p) \approx v_f(T) \tag{3.11}$$

$$u(T, p) \approx u_f(T) \tag{3.12}$$

Es decir, para líquidos, v y u pueden calcularse a partir de los estados de líquido saturado correspondientes a la temperatura del estado dado.

Un valor aproximado de h para estados de fase líquida se puede obtener utilizando las Ec. 3.11 y 3.12. Por definición $h = u + pv$; así

$$h(T, p) \approx u_f(T) + pv_f(T)$$

Esto puede expresarse alternativamente como

$$h(T, p) \approx h_f(T) + \underline{v_f(T)[p - p_{sat}(T)]} \tag{3.13}$$

donde p_{sat} representa la presión de saturación a la temperatura dada. La demostración se deja como ejercicio. Cuando la contribución del término subrayado de la Ec. 3.13 es pequeña, la entalpía específica puede calcularse utilizando el valor de líquido saturado, como para v y u. Es decir,

$$h\,(T, p) \approx h_f\,(T) \tag{3.14}$$

Aunque las aproximaciones dadas aquí se han presentado referidas al agua líquida, también proporcionan aproximaciones plausibles para otras sustancias *cuando los únicos datos conocidos para líquido son los de los estados de líquido saturado.* En este texto, los datos de líquido comprimido se presentan sólo para el agua. Cuando se requiera mayor exactitud que la suministrada por estas aproximaciones pueden consultarse otras fuentes de datos para compilaciones de propiedades más completas para la sustancia considerada.

EL MODELO DE SUSTANCIA INCOMPRESIBLE

Como se señala arriba, hay regiones donde el volumen específico del agua líquida varía poco y la energía interna específica varía fundamentalmente con la temperatura. El mismo comportamiento general aparece en las fases líquidas de otras sustancias y en los sólidos.

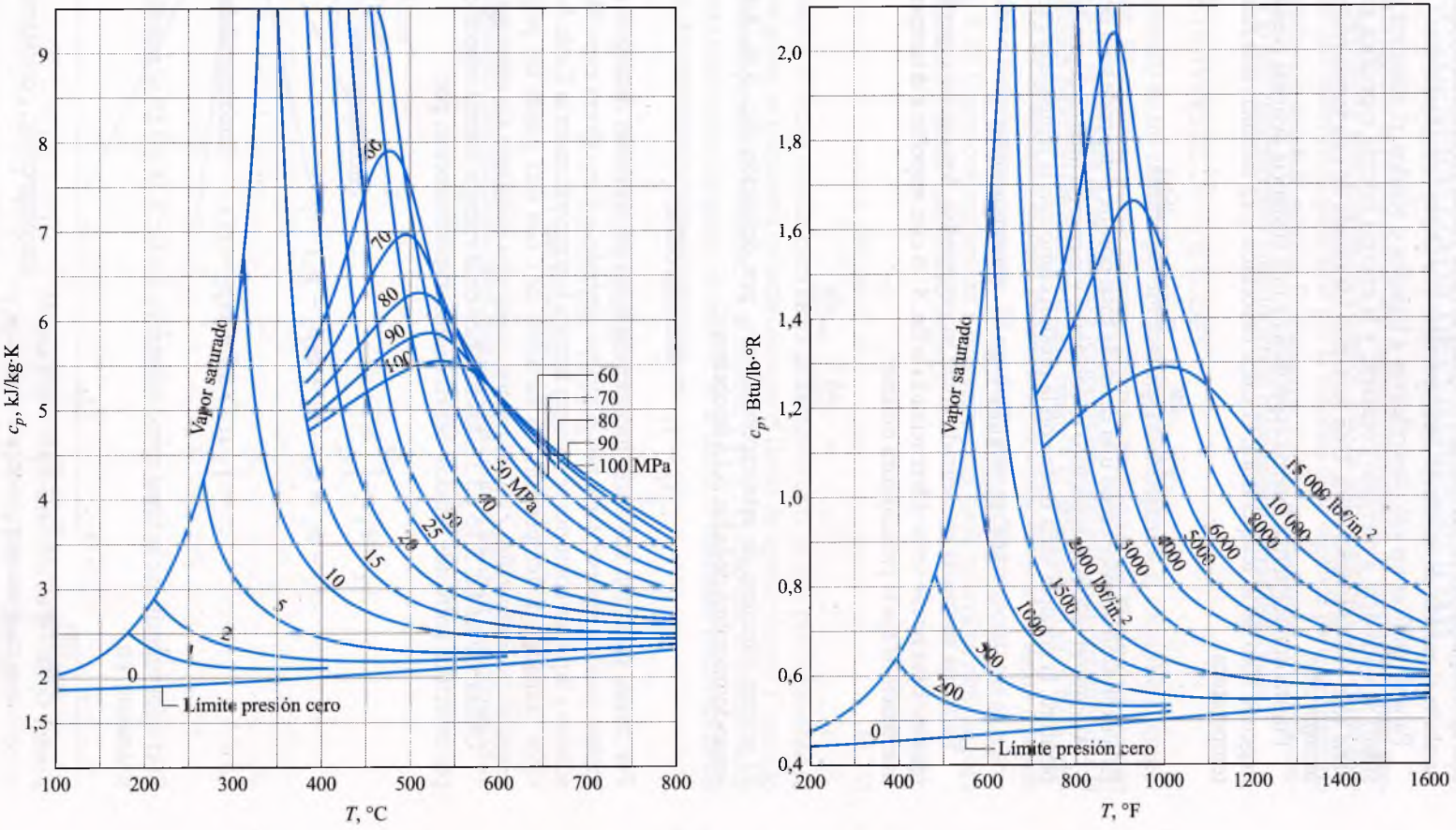


Figura 3.9 c_p del vapor de agua en función de la temperatura y de la presión.

modelo de sustancia incompresible

Las aproximaciones de las Ecs. 3.11, 3.12 y 3.14 se basan en estas observaciones, así como también el ***modelo de sustancia incompresible*** que ahora consideraremos.

Para simplificar los cálculos relativos a líquidos o sólidos, el volumen específico (densidad) se considera a menudo constante y la energía interna específica se considera que varía sólo con la temperatura. Una sustancia idealizada de esta forma recibe el nombre de *incompresible.*

Puesto que la energía interna específica de una sustancia definida como incompresible depende sólo de la temperatura, el calor específico c_v es también una función sólo de la temperatura

$$c_v(T) = \frac{du}{dT} \qquad \text{(incompresible)} \tag{3.15}$$

Esta expresión aparece como una derivada total porque u depende sólo de T.

Aunque el volumen específico es constante y la energía interna depende sólo de la temperatura, la entalpía varía tanto con la presión como con la temperatura según

$$h(T, p) = u(T) + pv \qquad \text{(incompresible)} \tag{3.16}$$

Para una sustancia modelizada como incompresible, los calores específicos c_v y c_p son iguales. Esto puede verse diferenciando la Ec. 3.16 con respecto a la temperatura mientras mantenemos fija la presión para obtener

$$\left.\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \frac{du}{dT}$$

El primer miembro de esta expresión es c_p por definición (Ec. 3.9). Así, utilizando el segundo miembro de la Ec. 3.15 se obtiene

$$c_p = c_v \qquad \text{(incompresible)} \tag{3.17}$$

Por tanto, para una sustancia incompresible no es necesario distinguir entre c_p y c_v, y ambos pueden representarse por el mismo símbolo, c. Los calores específicos de algunos sólidos y líquidos comunes se recogen frente a la temperatura en la Tabla A–19. Para intervalos limitados de temperatura, la variación de c con ésta puede ser pequeña. En tales casos, el calor específico c puede tratarse como una constante sin error apreciable.

Utilizando las Ec. 3.15 y 3.16, los cambios en la energía interna específica y en la entalpía específica entre dos estados vienen dados, respectivamente, por

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c(T)\, dT \qquad \text{(incompresible)} \tag{3.18}$$

$$h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + v(p_2 - p_1)$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} c(T)\, dT + v(p_2 - p_1) \qquad \text{(incompresible)} \tag{3.19}$$

Si el calor específico c se toma como constante, las Ec. 3.18 y 3.19 se transforman, respectivamente, en

$$u_2 - u_1 = c(T_2 - T_1) \tag{3.20a}$$

$$h_2 - h_1 = c(T_2 - T_1) + v(p_2 - p_1) \qquad \text{(incompresible, } c \text{ constante)} \tag{3.20b}$$

3.4 GRÁFICA GENERALIZADA DE COMPRESIBILIDAD

El objetivo de esta sección es proporcionar una mayor comprensión de la relación entre presión, volumen específico y temperatura en los gases. Ello es importante no sólo como base de los análisis en que intervienen gases sino por la temática de la segunda parte del capítulo en la que se introduce el *modelo de gas ideal*. En esta presentación analizaremos el *factor de compresibilidad,* para lo que empezaremos introduciendo la *constante universal de los gases.*

CONSTANTE UNIVERSAL DE LOS GASES

Sea un gas confinado en un cilindro por un pistón y mantengamos el conjunto a temperatura constante. El pistón se puede mover a diversas posiciones de modo que puedan alcanzarse una serie de estados de equilibrio a temperatura constante. Supongamos que la presión y el volumen específico se miden en cada estado y se determina el valor de la relación $p \cdot (\bar{v}/T)$ ($\bar{v}$ es el volumen molar). Podemos representar el valor de dicha relación frente a la presión a temperatura constante. El resultado para varias temperaturas se representa en la Fig. 3.10. Cuando se extrapolan a la presión cero estos valores se obtiene para cada curva *precisamente el mismo valor límite.* Es decir,

$$\lim_{p \to 0} \frac{p\bar{v}}{T} = \bar{R} \tag{3.21}$$

donde $\bar{R}$ representa el límite común para todas las temperaturas. Si este procedimiento se repite para otros gases, se encuentra en cada caso que el límite de la relación $p\bar{v}/T$ cuando p tiende a cero a temperatura constante, es el mismo, y es $\bar{R}$. Puesto que el mismo valor límite se presenta para todos los gases, al valor $\bar{R}$ se le llama la ***constante universal de los gases.*** Su valor, determinado experimentalmente, es

constante universal de los gases

$$\bar{R} = \begin{cases} 8{,}314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K} \\ 0{,}09205 \text{ atm} \cdot \text{l/mol} \cdot \text{K} \\ 1{,}986 \text{ Btu/lbmol} \cdot {}^\circ\text{R} \end{cases} \tag{3.22}$$

Introducida la constante universal de los gases analizaremos ahora el factor de compresibilidad.

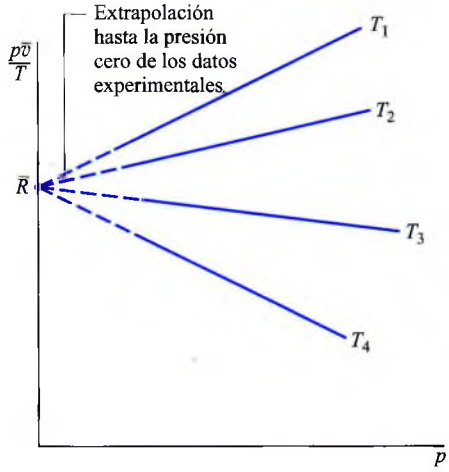


Figura 3.10 Representación de $p \cdot (\bar{v}/T)$ frente a la presión para un gas y para diversos valores de la temperatura.

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

factor de compresibilidad

La relación adimensional $p\bar{v}/\bar{R}T$ se llama ***factor de compresibilidad*** y se representa por Z, es decir,

$$Z = \frac{p\bar{v}}{\bar{R}T} \tag{3.23}$$

Como se comprueba en los cálculos siguientes, cuando los valores de p, $\bar{v}$, $\bar{R}$ y T se utilizan en unidades consistentes, Z es adimensional.

Puesto que $\bar{v} = Mv$, donde M es la masa atómica o molecular, el factor de compresibilidad puede expresarse en forma alternativa como

$$Z = \frac{pv}{RT} \tag{3.24}$$

donde

$$R = \frac{\bar{R}}{M} \tag{3.25}$$

R es una constante específica del gas cuya masa molecular es M. En el SI, R se expresa en kJ/kg · K. En el Sistema Inglés, R se expresa en Btu/lb · °R o ft · lbf/lb · °R.

La Ec. 3.21 puede expresarse en términos del factor de compresibilidad como

$$\lim_{p \to 0} Z = 1 \tag{3.26}$$

Es decir, el factor de compresibilidad Z tiende a la unidad cuando la presión tiende a cero a temperatura constante. Esto puede verse representado en la Fig. 3.11, que muestra, para el hidrógeno, el valor de Z frente a la presión para un conjunto de temperaturas diferentes.

CÁLCULO DE PROPIEDADES CON LA GRÁFICA DE LA COMPRESIBILIDAD GENERALIZADA

La Fig. 3.11 es un gráfico que da el factor de compresibilidad para el hidrógeno frente a la presión, para distintos valores de la temperatura. Para otros gases se han obtenido gráficas parecidas. Cuando dichas gráficas se estudian, se encuentra que son *cualitativamente* similares. Un estudio más detallado muestra que cuando las coordenadas se modifican de modo adecuado, las curvas para varios gases diferentes coinciden ajustadamente cuando se representan sobre los mismos ejes coordenados, obteniéndose así una similitud *cuantitativa.* Este hecho es conocido como el *principio de los estados correspondientes.* Con tal enfoque el factor de compresibilidad Z puede representarse en función de la ***presión reducida*** p_R y de la ***temperatura reducida*** T_R, definidas como

presión y temperatura reducidas

$$p_R = \frac{p}{p_c} \quad \text{y} \quad T_R = \frac{T}{T_c} \tag{3.27}$$

gráfica del factor generalizado de compresibilidad

donde p_c y T_c representan la presión y la temperatura críticas, respectivamente. De este modo se obtiene la ***gráfica del factor generalizado de compresibilidad,*** en la forma $Z = f(p_R, T_R)$. La Fig. 3.12 muestra los datos experimentales para diez gases diferentes en una gráfica de este tipo.

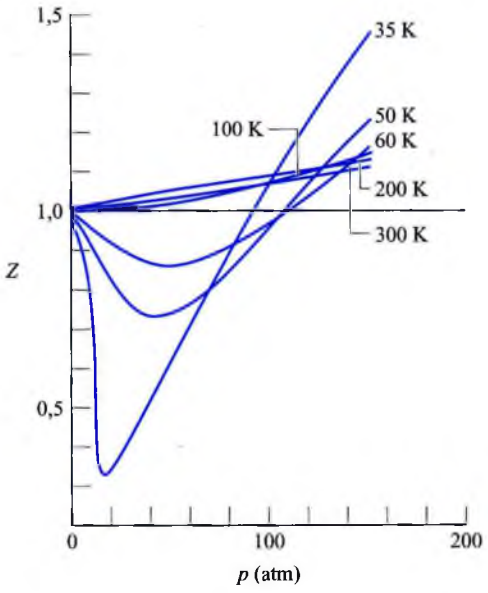


Figura 3.11 Variación del factor de compresibilidad del hidrógeno con la presión, a temperatura constante.

Las líneas continuas correspondientes a isotermas reducidas representan los mejores ajustes a los datos.

Una gráfica de este tipo, más adecuada para la resolución de problemas que la Fig. 3.12, se recoge en el Apéndice, en las Figs. A–1, A–2 y A–3. En la Fig. A–1, p_R varía de 0 a 1,0; en la Fig. A–2, p_R varía de 0 a 10,0 y en la Fig. A–3, p_R varía de 10,0 a 40,0. La desviación entre los valores experimentales y los evaluados con la gráfica, para una temperatura dada, aumenta con la presión. Sin embargo, para los 30 gases utilizados para obtener la gráfica, la desviación es *como mucho* del orden del 5% y en la mayor parte de los casos mucho menor.[5] En las Figs. A–1 y A–2 puede verse que el valor de Z tiende a la unidad para todas las temperaturas cuando la presión tiende a cero, de acuerdo con la Ec. 3.26. La Fig. A–3 muestra que Z también se aproxima a la unidad para todas las presiones a temperaturas muy elevadas.

Los valores del volumen específico se incluyen en la gráfica del factor generalizado mediante la variable v'_R llamada ***volumen específico pseudorreducido,*** definido como

$$v'_R = \frac{\bar{v}}{RT_c/p_c} \tag{3.28}$$

volumen específico pseudorreducido

Se ha comprobado que a efectos de su correlación, el volumen específico pseudorreducido resulta preferible al volumen específico *reducido* $v_R = \bar{v}/\bar{v}_c$, donde $\bar{v}_c$ es el volumen crítico específico. Usando la presión crítica y la temperatura crítica de la sustancia de interés, la gráfica del factor generalizado puede utilizarse con diversos pares de las variables T_R, p_R y v'_R: (T_R, p_R), (p_R, v'_R) o (T_R, v'_R). La Tabla A–1 lista las constantes críticas para varias sustancias.

[5] Al determinar Z para el hidrógeno, el helio y el neón para T_R superiores a 5, la temperatura y presión reducidas deben calcularse utilizando $T_R = T/(T_c + 8)$ y $p_R = p/(p_c + 8)$, estando las temperaturas en K y las presiones en atmósferas.

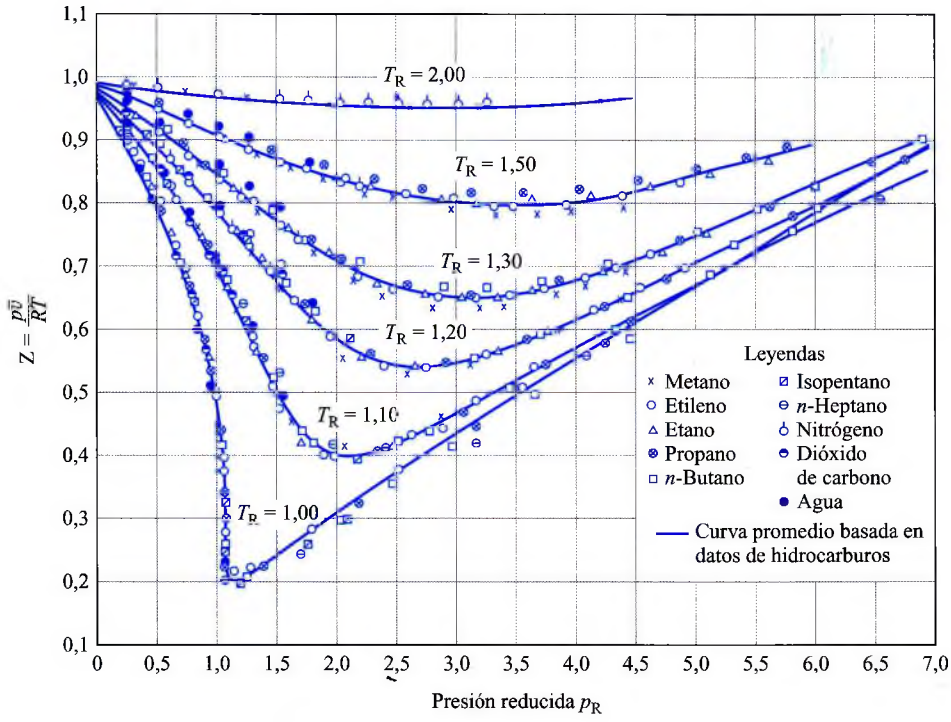


Figura 3.12 Gráfica del factor generalizado de compresibilidad, para distintos gases.

El mérito de la gráfica del factor generalizado para el cálculo de p, v y T para los gases resulta de la simplicidad combinada con la exactitud. Sin embargo, la gráfica de compresibilidad no debería usarse como sustituto de datos precisos p–v–T, para una sustancia dada, como los suministrados por una tabla o por un programa de ordenador. La gráfica es útil, sobre todo, para obtener estimaciones razonables en ausencia de datos más precisos.

El siguiente ejemplo ilustra el empleo de la gráfica del factor generalizado de compresibilidad.

Ejemplo 3.6

PROBLEMA USO DE LA GRÁFICA GENERALIZADA DE COMPRESIBILIDAD

Una cantidad fija de vapor de agua, inicialmente a 20 MPa y 520°C, se enfría a volumen constante hasta que su temperatura alcanza los 400°C. Usando la gráfica de compresibilidad determínese

(a) el volumen específico del vapor de agua en el estado inicial, en m^3/kg.

(b) la presión en MPa en el estado final.

Compárense los resultados de las partes (a) y (b) con los valores obtenidos utilizando la tabla de vapor sobrecalentado, Tabla A-4.

SOLUCIÓN

Conocido: El vapor de agua se enfría a volumen constante desde 20 MPa y 520°C hasta 400°C.

Se debe hallar: El volumen específico y la presión final, utilizando la gráfica de compresibilidad y la tabla de vapor sobrecalentado, comparando los resultados.

Datos conocidos y diagramas:

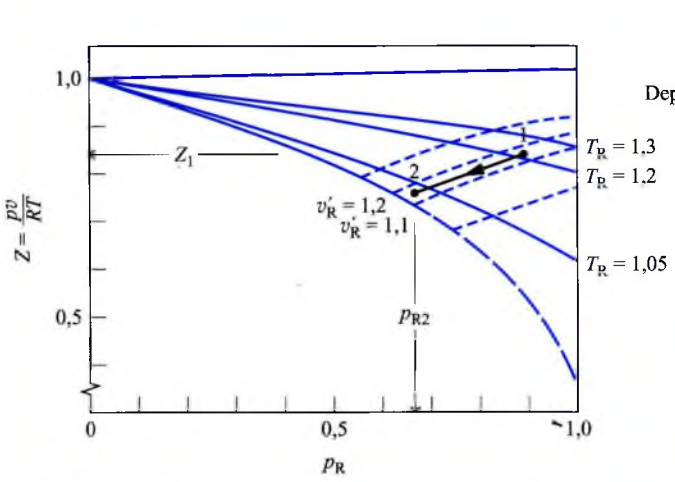




Figura E.3.6

Consideraciones e hipótesis:

1. El vapor es un sistema cerrado.
2. Los estados inicial y final son de equilibrio.
3. El volumen es constante.

Análisis:

(a) De la Tabla A–1, $T_c = 647,3$ K y $p_c = 22,09$ MPa para el agua. Así,

1

$$T_{R1} = \frac{793}{647,3} = 1,23, \qquad p_{R1} = \frac{20}{22,09} = 0,91$$

Con estos valores para la temperatura reducida y la presión reducida, el valor de Z obtenido de la Fig. A–1 es 0,83, aproximadamente. Puesto que $Z = pv/RT$, el volumen específico en el estado 1 puede determinarse del modo siguiente

2

$$v_1 = Z_1 \frac{RT_1}{p_1} = 0,83 \frac{\bar{R}T_1}{Mp_1}$$

$$= 0,83 \left(\frac{8314 \dfrac{\text{N·m}}{\text{kmol·k}}}{18,02 \dfrac{\text{kg}}{\text{kmol}}} \right) \left(\frac{793 \text{ K}}{20 \times 10^6 \dfrac{\text{N}}{\text{m}^2}} \right) = 0,0152 \text{ m}^3/\text{kg}$$

El peso molecular del agua se obtiene de la Tabla A–1.

Volviendo a la Tabla A–4, el volumen específico en el estado inicial es 0,01551 m^3/kg que supone un buen acuerdo con el valor de la gráfica de compresibilidad, como esperábamos.

(b) Puesto que el vapor de agua se enfría a volumen específico constante, el proceso tiene lugar a v'_R constante, como muestra la figura adjunta. Utilizando el valor del volumen específico determinado en el apartado (a),

$$v'_R = \frac{vp_c}{RT_c} = \frac{\left(\frac{15{,}2\ \text{m}^3}{10^3\ \text{kg}}\right)\left(22{,}09 \times 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)}{\left(\frac{8314\ \text{N·m}}{18{,}02\ \text{kg·K}}\right)(647{,}3\ \text{K})} = 1{,}12$$

En el estado 2

$$T_{R2} = \frac{673}{647{,}3} = 1{,}04$$

Localizando el punto sobre la gráfica de compresibilidad donde $v'_R = 1{,}12$ y $T_R = 1{,}04$, el valor correspondiente para p_R es 0,69, aproximadamente. Según esto,

$$p_2 = p_c(p_{R2}) = (22{,}09\ \text{MPa})(0{,}69) = 15{,}24\ \text{MPa}$$

Interpolando en las tablas de vapor sobrecalentado, $p_2 = 15{,}16$ MPa. Como antes, el valor de la gráfica de compresibilidad supone un buen acuerdo con el valor obtenido de la tabla.

---

1 Al evaluar el factor de compresibilidad Z, la temperatura reducida T_R y la presión reducida p_R, deben utilizarse la temperatura *absoluta* y la presión *absoluta.*

2 Cuando los valores para p, v, R y T se dan en unidades consistentes, el valor de Z es adimensional.

ECUACIONES DE ESTADO

Considerando las curvas de las Figs. 3.11 y 3.12 es razonable pensar que la variación con la presión y la temperatura del factor de compresibilidad para los gases puede expresarse como una ecuación, al menos para ciertos intervalos de p y T. Se pueden escribir dos expresiones que satisfacen una base teórica. La primera da el factor de compresibilidad como un desarrollo en serie de la presión

$$Z = 1 + \hat{B}(T)p + \hat{C}(T)p^2 + \hat{D}(T)p^3 + \ldots \tag{3.29}$$

donde los coeficientes $\hat{B}, \hat{C}, \hat{D}, \ldots$ dependen sólo de la temperatura. Los puntos en la Ec. 3.29 representan términos de orden superior. La segunda es una serie enteramente análoga a la Ec. 3.29 pero expresada en términos de $1/\bar{v}$ en lugar de p

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{\bar{v}} + \frac{C(T)}{\bar{v}^2} + \frac{D(T)}{\bar{v}^3} + \ldots \tag{3.30}$$

ecuaciones del virial

Las ecuaciones 3.29 y 3.30 se conocen como *las* ***ecuaciones del virial,*** y los coeficientes $\hat{B}, \hat{C}, \hat{D}, \ldots$ y $B, C, D, \ldots$ se llaman *coeficientes del virial.* La palabra *virial* proviene de la palabra latina para fuerza, y en este caso alude a las fuerzas de interacción entre las moléculas consideradas.

Los desarrollos del virial pueden deducirse por métodos de la Mecánica estadística, pudiéndose atribuir un significado físico a sus coeficientes: $B/\bar{v}$ corresponde a las interacciones entre dos moléculas, $C/\bar{v}^2$ corresponde a las interacciones entre tres moléculas, etc. En principio, los coeficientes del virial pueden calcularse utilizando expresiones de la

Mecánica estadística deducidas a partir de la consideración de los campos de fuerzas que actúan sobre las moléculas de un gas. Los coeficientes del virial también pueden determinarse a partir de datos experimentales p–v–T. Los desarrollos del virial se utilizan en la Sec. 11.1 como punto de partida para el estudio posterior de las representaciones analíticas de las relaciones p–v–T de los gases conocidas como *ecuaciones de estado.*

Los desarrollos del virial y el significado físico atribuido a los distintos términos de los desarrollos pueden utilizarse para clarificar la naturaleza del comportamiento de los gases en el límite cuando la presión tiende a cero a una temperatura constante. De la Ec. 3.29 se deduce que si la presión disminuye a temperatura constante, los términos $\hat{B}p$, $\hat{C}p^2$, etc. correspondientes a distintas interacciones moleculares tienden a disminuir, sugiriendo que las fuerzas de interacción se debilitan en estas circunstancias. En el límite, cuando la presión se aproxima a cero, estos términos se anulan, y la ecuación se reduce a $Z = 1$, de acuerdo con la Ec. 3.26. De modo similar, puesto que el volumen aumenta cuando la presión disminuye a temperatura constante, los términos $B/\bar{v}$, $C/\bar{v}^2$, etc. de la Ec. 3.30 también se anulan en el límite, dando $Z = 1$ cuando las fuerzas de interacción entre las moléculas son prácticamente nulas.

CÁLCULO DE PROPIEDADES CON EL MODELO DE GAS IDEAL

Mientras que la relación entre temperatura, presión y volumen específico en un gas es a menudo compleja, la discusión de la Sec. 3.4 muestra que en los estados en los que la presión p es pequeña en relación con la presión crítica p_c (bajo p_R) y/o la temperatura T es grande en relación con la temperatura crítica T_c (alto T_R), el factor de compresibilidad $Z = pv/RT$ es próximo a 1. En tales estados podemos considerar, con razonable precisión, que

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 \tag{3.31}$$

o

$$pv = RT \tag{3.32}$$

ecuación de estado del gas ideal

La Ec. 3.32 se denomina ***ecuación de estado del gas ideal*** y sobre ella se desarrolla la segunda parte del capítulo que trata del modelo de gas ideal.

Formas alternativas de la misma relación básica entre la presión, el volumen específico y la temperatura se obtienen del modo siguiente. Con $v = V/m$, la Ec. 3.32 puede expresarse como

$$pV = mRT \tag{3.33}$$

Además, puesto que $v = \bar{v}/M$ y $R = \bar{R}/M$, donde M es el peso atómico o molecular, la Ec. 3.32 se puede expresar como

$$p\bar{v} = \bar{R}T \tag{3.34}$$

o, con $\bar{v} = V/n$, como

$$pV = n\bar{R}T \tag{3.35}$$

3.5 EL MODELO DE GAS IDEAL

Para cualquier gas cuya ecuación de estado viene dada *exactamente* por $pv = RT$, la energía interna específica depende *solamente* de la temperatura. Esta conclusión se demuestra formalmente en la Sec. 11.4. Esto queda también confirmado por las observaciones experimentales, empezando con el trabajo de Joule, que mostró en el año 1843 que la energía interna del aire a bajas densidades depende sobre todo de la temperatura. Una argumentación adicional desde el punto de vista microscópico se verá luego. La entalpía específica de un gas de ecuación $pv = RT$ también depende sólo de la temperatura, como puede verse combinando la definición de la entalpía, $h = u + pv$ con $u = u(T)$ y la ecuación de estado del gas ideal para obtener $h = u(T) + RT$. En conjunto, todas estas especificaciones constituyen *el* ***modelo de gas ideal,*** que en forma resumida es

modelo de gas ideal

$$pv = RT \tag{3.32}$$

$$u = u(T) \tag{3.36}$$

$$h = h(T) = u(T) + RT \tag{3.37}$$

La energía interna y la entalpía específicas de los gases dependen, en general, de dos propiedades independientes, no sólo de la temperatura como se presume en el modelo de gas ideal. Además, la ecuación de estado del gas ideal no proporciona una aproximación aceptable en todos los estados. Por tanto, usar el modelo de gas ideal o no, depende del margen de error aceptable en un cálculo dado. En cualquier caso los gases a menudo se *aproximan* al comportamiento de gas ideal y con este modelo se obtiene una descripción particularmente simplificada.

CRITERIO METODOLÓGICO

Para verificar que un gas puede modelarse como gas ideal pueden localizarse los estados de interés en una gráfica de compresibilidad determinando en qué medida se satisface $Z = 1$. Como se verá en discusiones sucesivas, también pueden utilizarse otros datos de propiedades en forma de tablas o gráficas para determinar la conveniencia del modelo de gas ideal. Para simplificar la resolución de muchos ejemplos y problemas propuestos a lo largo del libro, indicamos en el enunciado del problema que deberá usarse el modelo de gas ideal cuando la conveniencia de esta hipótesis pueda verificarse por referencia a la gráfica de compresibilidad o a otros datos. Si esta hipótesis simplificadora no se hace explícitamente en un enunciado, el modelo de gas ideal deberá utilizarse sólo si su adecuación se ha verificado.

Interpretación microscópica. Basándose en lo expuesto en la Sec. 3.4 sobre los desarrollos del virial es posible hacerse una idea de la dependencia de la energía interna de los gases con la temperatura, para bajas densidades. Cuando $p \to 0$ $(v \to \infty)$, las fuerzas de interacción entre las moléculas de un gas se van debilitando, y el desarrollo del virial tiende a $Z = 1$ en el límite. El estudio de los gases desde un punto de vista microscópico muestra que la dependencia de la energía interna de un gas con la presión o el volumen específico, a una temperatura dada, es fundamentalmente una consecuencia de las interacciones moleculares. Por tanto, cuando la densidad de un gas disminuye a una temperatura dada se llega a un punto en el que los efectos de las fuerzas intermoleculares son mínimos. La energía interna queda entonces determinada fundamentalmente por la temperatura. Desde el punto de vista microscópico el modelo de gas ideal implica varias idealizaciones: el gas consiste en moléculas que se mueven al azar obedeciendo las leyes de la Mecánica; el número total de moléculas es grande, pero el volumen de éstas es una fracción despre-

ciable del volumen ocupado por el gas, y no actúan fuerzas apreciables entre las moléculas excepto durante las colisiones.

El siguiente ejemplo muestra el uso de la ecuación de estado del gas ideal y refuerza el empleo de los diagramas de propiedades para localizar los principales estados en los procesos.

Ejemplo 3.7

PROBLEMA CICLO RECORRIDO POR AIRE COMO GAS IDEAL

Un kilogramo de aire recorre un ciclo termodinámico consistente en tres procesos:

Proceso 1–2: volumen específico constante

Proceso 2–3: expansión a temperatura constante

Proceso 3–1: compresión a presión constante

En el estado 1, la temperatura es 273 K, y la presión es 1 atm. En el estado 2, la presión es 2 atm. Empleando la ecuación de estado del gas ideal,

(a) represéntese el ciclo en un diagrama p-v.

(b) determínese la temperatura en el estado 2, en K.

(c) determínese el volumen específico en el estado 3, en m^3/kg.

SOLUCIÓN

Conocido: El aire recorre un ciclo termodinámico que consta de tres procesos: proceso 1–2, v = constante; proceso 2–3, T = constante; proceso 3–1, p = constante. Se dan los valores para T_1, p_1 y p_2.

Se debe hallar: La representación del ciclo en el diagrama p–v y los valores T_2 y v_3.

Datos conocidos y diagramas:

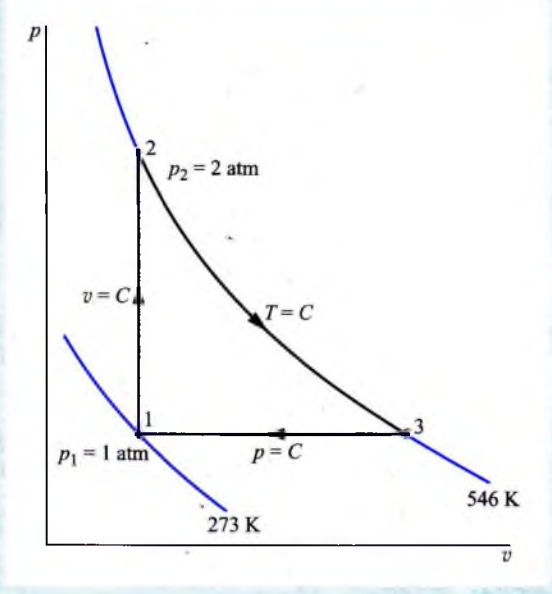


Figura E.3.7

Consideraciones e hipótesis:

1. El aire es un sistema cerrado.
2. El aire se comporta como un gas ideal.

Análisis:

(a) En la figura adjunta se recoge el ciclo dibujado en el diagrama p–v. Nótese que puesto que $p = RT/v$ y que la temperatura es constante, la variación de p con v para el proceso de 2 a 3 es no lineal.

(b) Utilizando $pv = RT$, la temperatura en el estado 2 es

$$T_2 = p_2 v_2 / R$$

Para obtener el volumen específico v_2 requerido en esta expresión, nótese que $v_2 = v_1$, por tanto

$$v_2 = RT_1/p_1$$

Combinando estos dos resultados se obtiene

$$T_2 = \frac{p_2}{p_1} T_1 = \left(\frac{2 \text{ atm}}{1 \text{ atm}}\right)(273 \text{ K}) = 546 \text{ K}$$

(c) Puesto que $pv = RT$, el volumen específico en el estado 3 es $v_3 = RT_3/p_3$.
Teniendo en cuenta que $T_3 = T_2$, $p_3 = p_1$ y $R = \bar{R}/M$

$$v_3 = \frac{\bar{R}T_2}{Mp_1}$$

$$= \left(\frac{8{,}314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol·K}}}{28{,}97 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}}\right) \frac{(546 \text{ K})}{1{,}01325 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}$$

$$= 1{,}546 \text{ m}^3/\text{kg}$$

donde el peso molecular del aire se ha tomado de la Tabla A–1.

---

1. La Tabla A–1 da $p_c = 37{,}7$ bar (37,2 atm), $T_c = 133$ K para el aire. Por tanto, $p_{R2} = 0{,}054$, $T_{R2} = 4{,}11$. Comprobándolo en la Fig. A–1 el valor del factor de compresibilidad para este estado es $Z \approx 1$. La misma conclusión se obtiene cuando se comprueban los estados 1 y 3. Por tanto, la ecuación $pv = RT$ describe adecuadamente la relación p–v–T para el gas en estos estados.

2. Es importante señalar que la ecuación de estado $pv = RT$ requiere el uso de temperatura T y presión p *absolutas*.

3.6 ENERGÍA INTERNA, ENTALPÍA Y CALORES ESPECÍFICOS DE GASES IDEALES

Para un gas que verifica el modelo de gas ideal, la energía interna específica depende sólo de la temperatura. Por consiguiente, el calor específico c_v, definido por la Ec. 3.8, es también una función de la temperatura únicamente. Es decir,

$$c_v(T) = \frac{du}{dT} \qquad \text{(gas ideal)} \tag{3.38}$$

Esto se expresa como una derivada total porque u depende sólo de T.

Separando variables en la Ec. 3.38

$$du = c_v(T)\, dT \qquad \text{(gas ideal)} \tag{3.39}$$

Integrando,

$$u(T_2) - u(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T)\, dT \qquad \text{(gas ideal)} \tag{3.40}$$

De modo similar, para un gas que obedece el modelo de gas ideal, la entalpía específica depende sólo de la temperatura, así como también el calor específico c_p, definido por la Ec. 3.9, es una función de la temperatura únicamente. Es decir,

$$c_p(T) = \frac{dh}{dT} \qquad \text{(gas ideal)} \tag{3.41}$$

Separando variables en la Ec. 3.41

$$dh = c_p(T)\, dT \tag{3.42}$$

Integrando,

$$h(T_2) - h(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T)\, dT \qquad \text{(gas ideal)} \tag{3.43}$$

Una importante relación entre los calores específicos de los gases ideales se obtiene diferenciado la Ec. 3.37 con respecto a la temperatura

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

e introduciendo las Ec. 3.38 y 3.41 se obtiene

$$c_p(T) = c_v(T) + R \qquad \text{(gas ideal)} \tag{3.44}$$

En base molar, esto se escribe

$$\bar{c}_p(T) = \bar{c}_v(T) + \bar{R} \qquad \text{(gas ideal)} \tag{3.45}$$

Aunque cada uno de los dos calores específicos del gas ideal es una función de la temperatura, las Ec. 3.44 y 3.45 muestran que los calores específicos difieren en una constante: la constante del gas. El conocimiento de cualquiera de los calores específicos para un gas en concreto permite calcular el otro utilizando sólo la constante del gas. Las ecuaciones anteriores muestran también que $c_p > c_v$ y $\bar{c}_p > \bar{c}_v$, respectivamente.

Para un gas ideal, la razón de calores específicos, k, es también una función que sólo depende de la temperatura

$$k = \frac{c_p(T)}{c_v(T)} \qquad \text{(gas ideal)} \tag{3.46}$$

Puesto que $c_p > c_v$, se sigue que $k > 1$. Combinando las Ec. 3.44 y 3.46 resulta

$$c_p(T) = \frac{kR}{k-1} \qquad \text{(gas ideal)} \tag{3.47a}$$

$$c_v(T) = \frac{R}{k-1} \qquad \text{(gas ideal)} \tag{3.47b}$$

Se pueden escribir en base molar expresiones similares para los calores específicos, reemplazando R por $\bar{R}$.

Funciones para el calor específico. Las expresiones anteriores suponen que los calores específicos del gas ideal son funciones de la temperatura. Estas relaciones se presentan para gases de interés práctico en diversas formas como gráficos, tablas y ecuaciones. La Fig. 3.13 ilustra la variación de $\bar{c}_p$ (base molar) con la temperatura para un cierto número de gases comunes. En el rango de temperatura mostrado, $\bar{c}_p$ aumenta con la temperatura para todos los gases excepto para los gases monoatómicos Ar, Ne y He. Para éstos, $\bar{c}_p$ es aproximadamente constante, con el valor que predice la teoría cinética: $\bar{c}_p = \frac{5}{2}\bar{R}$. En la Tabla A–20 se presentan datos tabulados de los calores específicos frente a la temperatura, para los gases seleccionados. Los valores de los calores específicos se presentan también en forma de ecuación. Varias formas alternativas de tales ecuaciones se encuentran en la literatura técnica. Una ecuación que es relativamente fácil de integrar es la forma polinómica

$$\frac{\bar{c}_p}{\bar{R}} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \epsilon T^4 \tag{3.48}$$

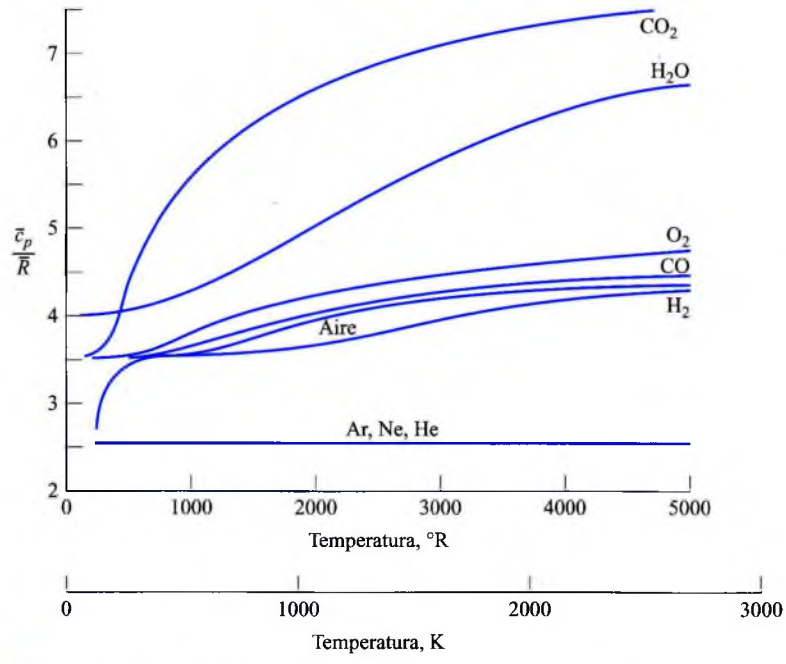


Figura 3.13 Variación de $\bar{c}_p/\bar{R}$ con la temperatura para una serie de gases modelados como gases ideales.

Los valores de las constantes α, β, γ, δ y ε se recogen en la Tabla A–21 para varios gases, y para el rango de temperaturas 300 K a 1000 K.

Por ejemplo... para ilustrar el uso de la Ec. 3.48, vamos a evaluar el cambio en la entalpía específica, en kJ/kg, para el vapor de agua desde un estado donde $T_1 = 400$ K hasta un estado donde $T_2 = 900$ K. Introduciendo la expresión para $\bar{c}_p(T)$ dada por la Ec. 3.48 en la Ec. 3.43 e integrando con respecto a la temperatura

$$h_2 - h_1 = \frac{\bar{R}}{M}\int_{T_1}^{T_2} (\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \epsilon T^4)\, dT$$

$$= \frac{\bar{R}}{M}\left[\alpha(T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\gamma}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{\delta}{4}(T_2^4 - T_1^4) + \frac{\epsilon}{5}(T_2^5 - T_1^5)\right]$$

donde la masa molecular M ha sido introducida para obtener el resultado por kg de masa. Con valores para las constantes de la Tabla A-21

$$h_2 - h_1 = \frac{8{,}314}{28{,}97}\left\{3{,}653\,(900 - 400) - \frac{1{,}337}{2(10)^3}\,[(900)^2 - (400)^2]\right.$$

$$+ \frac{3{,}294}{3(10)^6}\,[(900)^3 - (400)^3] - \frac{1{,}913}{4(10)^9}[(900)^4 - (400)^4]$$

$$\left. + \frac{0{,}2763}{5(10)^{12}}\,[(900)^5 - (400)^5]\right\} = 531{,}69 \text{ kJ/kg} \quad \blacktriangle$$

La fuente de los datos de calores específicos para los gases ideales es experimental. Los calores específicos se pueden determinar macroscópicamente a partir de medidas muy laboriosas de propiedades. En el límite, cuando la presión tiende a cero, las propiedades de un gas tienden a confundirse con las de su modelo de gas ideal, de modo que los calores específicos determinados macroscópicamente para un gas extrapolando a muy bajas presiones pueden llamarse bien calores específicos *a presión cero*, bien calores específicos de un *gas ideal*. Aunque los calores específicos a presión cero se pueden obtener extrapolando macroscópicamente determinados datos experimentales, esto no es frecuente en la actualidad puesto que los calores específicos de los gases ideales pueden calcularse fácilmente con expresiones de la Mecánica estadística, utilizando datos *espectrales*, que se pueden obtener experimentalmente con precisión. La determinación de los calores específicos del gas ideal es una de las áreas importantes en las que *el enfoque microscópico* contribuye de manera significativa a la aplicación de la Termodinámica.

3.7 CÁLCULO DE Δu Y Δh EN GASES IDEALES

Aunque las variaciones de energía interna y entalpía específicas pueden calcularse por integración a partir de las expresiones de los calores específicos, resulta más simple calcularlas siguiendo el procedimiento recogido en esta sección.

USO DE LAS TABLAS DE GAS IDEAL

Para un cierto número de gases comunes, los cálculos de cambios en la energía interna y la entalpía específicas se simplifican con el manejo de *las tablas de gas ideal,* Tablas A–22 y A–23, que dan u y h (o $\bar{u}$ y $\bar{h}$) en función de la temperatura.

Para obtener la entalpía frente a la temperatura, escribimos la Ec. 3.43 como

$$h(T) = \int_{T_{ref}}^{T} c_p(T)\, dT + h(T_{ref})$$

donde T_{ref} es una temperatura de referencia arbitraria y $h(T_{ref})$ un valor arbitrario de la entalpía a la temperatura de referencia. Las Tablas A–22 y A–23 se basan en la selección: $h = 0$ a $T_{ref} = 0$ K. Por tanto, la tabulación de la entalpía frente a la temperatura se desarrolla utilizando la integral[6]

$$h(T) = \int_{0}^{T} c_p(T)\ (dT) \tag{3.49}$$

Las tablas de la energía interna frente a la temperatura se obtienen de los valores tabulados de la entalpía, utilizando $u = h - RT$.

Para el aire como gas ideal, h y u vienen dados en la Tabla A–22 en unidades de kJ/kg. Los valores de la entalpía específica molar $\bar{h}$ y la energía interna específica molar $\bar{u}$ para diversos gases comunes modelizados como gases ideales se recogen en las Tablas A–23 en unidades de kJ/kmol. Además de la energía interna y la entalpía, en estas tablas hay otras magnitudes que se introducen en el Cap. 6, debiendo ignorarse por ahora. Las Tablas A–22 y A–23 son útiles para cálculos relativos a gases ideales, no sólo porque la variación de los calores específicos con la temperatura se tiene en cuenta automáticamente, sino porque las tablas son de fácil utilización.

Por ejemplo... emplearemos la Tabla A–22 para calcular la variación de la entalpía específica, en kJ/kg, para el aire desde un estado con temperatura $T_1 = 400$ K hasta otro con $T_2 = 900$ K. A las temperaturas dadas la tabla de gas ideal para el aire, Tabla A–22, da

$$h_1 = 400{,}98\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$h_2 = 932{,}93\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

En consecuencia, se tendrá para la variación $h_2 - h_1 = 531{,}95$ kJ/kg que es prácticamente coincidente con el que se obtendría por integración de la Ec. 3.48 (531,69 kJ/kg). ▲

UTILIZACIÓN DE APLICACIONES INFORMÁTICAS

Los programas de cálculo de propiedades proporcionan habitualmente valores de la energía interna y entalpía específicas para el aire y un amplio conjunto de gases tomados como ideales.

---

[6] La variación del calor específico dado por la Ec. 3.48 es válida sólo para un rango de temperaturas limitado, así los valores de entalpía tabulados se calculan con la Ec. 3.49 usando otras expresiones que permiten calcular con precisión la integral sobre amplios rangos de temperaturas.

HIPÓTESIS DE CALORES ESPECÍFICOS CONSTANTES

Cuando los calores específicos se consideran constantes, las Ec. 3.40 y 3.43 se reducen, respectivamente, a

$$u(T_2) - u(T_1) = c_v(T_2 - T_1) \tag{3.50}$$

$$h(T_2) - h(T_1) = c_p(T_2 - T_1) \tag{3.51}$$

Las Ecs. 3.50 y 3.51 se usan a menudo en los análisis termodinámicos con gases ideales porque permiten desarrollar ecuaciones muy simples aplicables a un elevado número de procesos.

Los valores constantes de c_v y c_p en las Ecs. 3.50 y 3.51 son, hablando estrictamente, valores medios calculados como sigue:

$$c_v = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_v(T)\,dT}{T_2 - T_1}, \qquad c_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_p(T)\,dT}{T_2 - T_1}$$

No obstante, cuando la variación de c_v o c_p es pequeña en un intervalo dado de temperatura, el calor específico a utilizar en las Ecs. 3.50 ó 3.51 se puede tomar como la media aritmética de los valores del calor específico para las dos temperaturas extremas, pues el error que se introduce es, normalmente, pequeño. Como alternativa, puede utilizarse el calor específico para la temperatura media del intervalo. Estos métodos son particularmente adecuados cuando se pueden obtener datos tabulados para el calor específico, como por ejemplo los de la Tabla A–20, pues entonces los valores del calor específico *constante* pueden, a menudo, determinarse mediante un breve análisis.

El siguiente ejemplo muestra el uso de las tablas de gas ideal y el balance de energía para un sistema cerrado.

Ejemplo 3.8

PROBLEMA APLICACIÓN DEL BALANCE DE ENERGÍA CON LAS TABLAS DE GAS IDEAL

Un dispositivo cilindro–pistón contiene 1 kg de aire a la temperatura de 300 K y a una presión de 1,0 atm. El aire se comprime hasta un estado en el que la temperatura es 460 K y la presión es 6,0 atm. Durante la compresión, hay una transferencia de calor del aire al entorno igual a 20 kJ. Utilizando el modelo de gas ideal para el aire, determinar el trabajo durante el proceso, en kJ.

SOLUCIÓN

Conocido: Un kilogramo de aire se comprime entre dos estados determinados habiendo una transferencia conocida de calor desde el aire.

Se debe hallar: El trabajo en kJ.

Datos conocidos y diagramas:

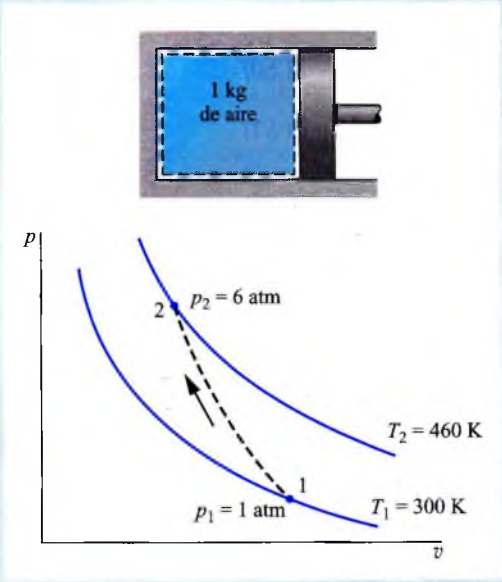


Figura E.3.8

Consideraciones e hipótesis:

1. El aire es un sistema cerrado.
2. Los estados inicial y final son estados de equilibrio. No hay cambio en la energía cinética o potencial.
3. El aire se modela como un gas ideal.

Análisis: El balance de energía para el sistema cerrado será

$$\Delta EC^{0} + \Delta EP^{0} + \Delta U = Q - W$$

donde los términos de energía cinética y potencial se anulan por la hipótesis 2. Despejando W,

$$W = Q - \Delta U = Q - m(u_2 - u_1)$$

A partir del enunciado del problema, $Q = -20$ kJ. También, de la Tabla A–22 para $T_1 = 300$ K, $u_1 = 214{,}07$ kJ/kg y para $T_2 = 460$ K, $u_2 = 329{,}97$ kJ/kg. Por consiguiente,

$$W = -20 - (1)(329,97 - 214,07) = -135,90 \text{ kJ}$$

El signo menos indica aquí que el trabajo se ha hecho sobre el sistema durante el proceso.

---

1. Aunque los estados inicial y final se consideran estados de equilibrio, los estados intermedios no son necesariamente estados de equilibrio, por lo que el proceso se ha señalado en el diagrama p–v adjunto mediante una línea de puntos. Dicha línea no define una "trayectoria" para el proceso.
2. La Tabla A–1 da $p_c = 37{,}7$ bar, $T_c = 133$ K para el aire. Por tanto, en el estado 1, $p_{R1} = 0{,}03$, $T_{R1} = 2{,}26$ y en el estado 2, $p_{R2} = 0{,}16$, $T_{R2} = 3{,}46$. Verificándolo en la Fig. A–1, puede concluirse que para estos estados $Z \approx 1$, como se asume en la solución.
3. En principio, el trabajo podría calcularse mediante la integral $\int p\,dV$; pero como la variación de la presión en la cara interna del pistón no es conocida, la integración no se puede hacer sin más información.

El ejemplo siguiente recoge un caso en el que el empleo de un programa informático que trabaje con el modelo de gas ideal y de gas perfecto, $\bar{c}_v$ constante, permite una comparación de resultados trabajando con ambos modelos.

Ejemplo 3.9

PROBLEMA APLICACIÓN DEL BALANCE DE ENERGÍA CON UN PROGRAMA INFORMÁTICO

Un kmol de dióxido de carbono (CO_2) en un conjunto cilindro-pistón sufre un proceso a p cte igual a 1 bar desde $T_1 = 300$ K hasta T_2. Represente el calor transferido al gas, en kJ, frente a T_2 variando desde 300 a 1500 K. Considere el modelo de gas ideal y calcule el cambio que sufre la energía interna del gas si utiliza

(a) datos de $\bar{u}$ con el modelo de gas ideal

(b) datos de $\bar{u}$ con el modelo de gas perfecto ($\bar{u}$ calculada con $\bar{c}_v$ constante calculado en T_1).

SOLUCIÓN

Conocido: Un kmol de CO_2 sufre un proceso a p cte en un conjunto cilindro-pistón. Se conocen la temperatura inicial, T_1, y la presión.

Se debe hallar: Una gráfica de la transferencia de calor frente a la temperatura final, T_2. Utilícese el modelo de gas ideal y calcúlese $\Delta\bar{u}$ a partir (a) de dicho modelo, (b) con $\bar{c}_v$ constante correspondiente a su valor en T_1.

Datos conocidos y diagramas:

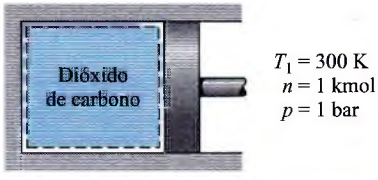


Figura E.3.9

Consideraciones e hipótesis:

1. El dióxido de carbono es un sistema cerrado.
2. El proceso se realiza a presión constante.
3. El gas se comporta como gas ideal.
4. Los efectos de las energías cinética y potencial pueden despreciarse.

Análisis: El calor transferido se obtiene del balance de energía para un sistema cerrado, que se reduce a

$$U_2 - U_1 = Q - W$$

Mediante la Ec. 2.17, a p constante (consideración 2) tenemos

$$W = p(V_2 - V_1) = pn(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)$$

Así, con $\Delta U = n(\bar{u}_2 - \bar{u}_1)$, el balance de energía será

$$n(\bar{u}_2 - \bar{u}_1) = Q - pn(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)$$

Despejando Q

$$Q = n[(\bar{u}_2 - \bar{u}_1) + p(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)]$$

1

Con $p\bar{v} = \bar{R}T$, esto se transforma en

$$Q = n[(\bar{u}_2 - \bar{u}_1) + \bar{R}(T_2 - T_1)]$$

El objetivo es representar Q para T_2 en los casos (a) modelo de gas ideal, y (b) Ec. 3.50 en base molar, es decir,

$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = \bar{c}_v(T_2 - T_1)$$

donde el valor de $\bar{c}_v$ se toma constante y se calcula para $T_1 = 300$ K.

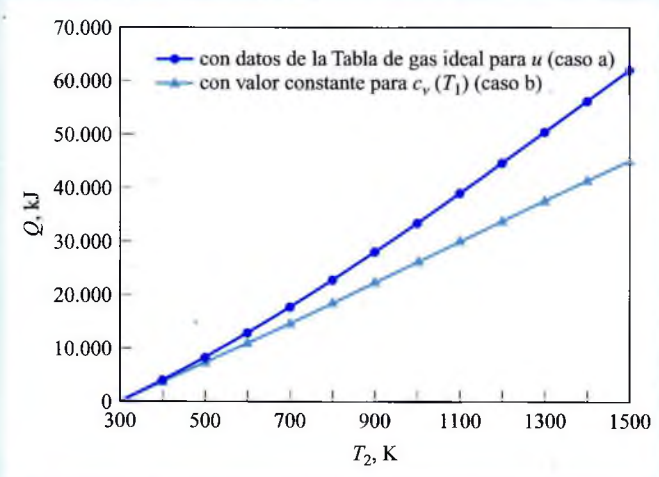
Para la parte (a) podemos tomar los valores de u utilizando los datos de la Tabla A-23. En particular, para $T_2 = 1000$ K, tendremos

$$\begin{aligned} Q_a &= n[(\bar{u}_2 - \bar{u}_1) + \bar{R}(T_2 - T_1)] \\ &= (1 \text{ kmol})\,[58.606 - 6939 \text{ kJ/kmol} + (8{,}314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K})\,(1500 - 300)\text{ K}] \\ &= 61.644 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Para la parte (b) tenemos: $\bar{c}_v = 28{,}95$ kJ/kmol·K, valor constante calculado en T_1, lo que supone para T_2

$$\begin{aligned} Q_b &= 4{,}472 \times 10^4 \text{ kJ} \\ &= (1 \text{ kmol})\,[28{,}95 \text{ kJ/kmol} + (1500 - 300)\text{ K} + (8{,}314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K})\,(1500 - 300)\text{ K}] \\ &= 34.740 \text{ kJ} + 9977 \text{ kJ} = 44.717 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Si con una aplicación adecuada evaluamos Q para casos intermedios entre $T_1 = 300$ K y $T_2 = 1500$ K, con intervalos de 100 K obtendremos una representación como la de la figura



Como era de esperar, Q crece cuando T_2 aumenta. De las gráficas también deducimos que si se utiliza $\bar{c}_v$ constante para calcular $\Delta\bar{u}$, y de ahí Q, se produce un error significativo cuando se compara con los datos de gas ideal. Las dos soluciones son comparables hasta $T_2 = 500$ K, pero difieren en torno a un 27% cuando se calienta el gas hasta los 1500 K.

---

1 De modo alternativo la expresión para Q se puede escribir como

$$Q = n[(\bar{u}_2 + p_2\bar{v}_2) - (\bar{u}_1 + p_1\bar{v}_1)]$$

Si sustituimos $\bar{h} = \bar{u} + p\bar{v}$, la expresión de Q será $Q = n(\bar{h}_2 - \bar{h}_1)$.

2 Se deja como ejercicio verificar que un resultado más aproximado para la parte (b) se obtiene cuando se calcula el valor de $\bar{c}_v$ para $T_m = (T_1 + T_2)/2$.

El siguiente ejemplo muestra el uso del balance de energía en un sistema cerrado con un modelo de gas ideal en el que se toman constantes los calores específicos.

Ejemplo 3.10

PROBLEMA APLICACIÓN DEL BALANCE DE ENERGÍA CON CALORES ESPECÍFICOS CONSTANTES

Dos depósitos están conectados mediante una válvula. Uno de ellos contiene 2 kg de gas monóxido de carbono a 77°C y 0,7 bar. El otro contiene 8 kg del mismo gas a 27°C y 1,2 bar. La válvula se abre y los gases se mezclan mientras reciben energía por transferencia de calor del entorno. La temperatura del equilibrio final es 42°C. Usando el modelo de gas ideal, determínese

(a) la presión del equilibrio final, en bar.

(b) la transferencia de calor para el proceso, en kJ.

SOLUCIÓN

Conocido: Dos depósitos que contienen diferentes cantidades de gas monóxido de carbono en estados iniciales diferentes se conectan mediante una válvula. La válvula se abre y el gas se mezcla mientras recibe una cierta cantidad de energía por transferencia de calor. La temperatura del estado final es conocida.

Se debe hallar: La presión final y la transferencia de calor para este proceso.

Datos conocidos y diagramas:

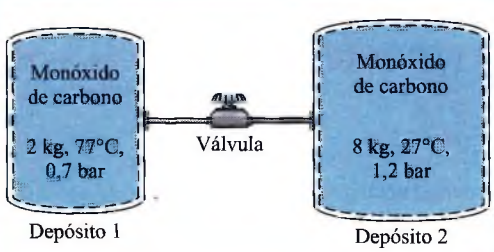


Figura E.3.10

Consideraciones e hipótesis:

1. La cantidad total de gas monóxido de carbono es un sistema cerrado.
2. El gas se modela como un gas ideal.
3. El gas en cada depósito está inicialmente en equilibrio. El estado final es un estado de equilibrio.
4. No hay transferencia de energía a, o desde, el gas mediante trabajo.
5. No hay cambios en las energías cinética o potencial.

Análisis:

(a) La presión del equilibrio final p_f puede determinarse mediante la ecuación de estado del gas ideal

$$p_f = \frac{mRT_f}{V}$$

donde m es la suma de las cantidades iniciales de masa presentes en los dos depósitos, V es el volumen total de los dos depósitos, y T_f es la temperatura final de equilibrio. Por tanto

$$p_f = \frac{(m_1 + m_2)RT_f}{V_1 + V_2}$$

Llamando a la temperatura y a la presión iniciales en el depósito 1, T_1 y p_1, respectivamente, $V_1 = m_1RT_1/p_1$. De modo similar, si la temperatura y presión iniciales en el depósito 2 son T_2 y p_2, $V_2 = m_2RT_2/p_2$. Así, la presión final es

$$p_f = \frac{(m_1 + m_2)RT_f}{\left(\frac{m_1RT_1}{p_1}\right) + \left(\frac{m_2RT_2}{p_2}\right)} = \frac{(m_1 + m_2)T_f}{\left(\frac{m_1T_1}{p_1}\right) + \left(\frac{m_2T_2}{p_2}\right)}$$

Sustituyendo los valores correspondientes,

$$p_f = \frac{(10\text{ kg})(315\text{ K})}{\frac{(2\text{ kg})(350\text{ K})}{0{,}7\text{ bar}} + \frac{(8\text{ kg})(300\text{ K})}{1{,}2\text{ bar}}} = 1{,}05\text{ bar}$$

(b) La transferencia de calor puede calcularse mediante el balance de energía, que se simplifica con las consideraciones 4 y 5, quedando

$$\Delta U = Q - \overset{0}{\cancel{W}}$$

o

$$Q = U_f - U_i$$

U_i es la energía interna inicial dada por

$$U_i = m_1u(T_1) + m_2u(T_2)$$

donde T_1 y T_2 son las temperaturas iniciales del CO en los depósitos 1 y 2, respectivamente. La energía interna final es U_f

$$U_f = (m_1 + m_2)u(T_f)$$

Sustituyendo estas expresiones de la energía interna, el balance de energía será

$$Q = m_1[u(T_f) - u(T_1)] + m_2[u(T_f) - u(T_2)]$$

Puesto que el calor específico c_v del CO varía muy poco a lo largo del intervalo de temperatura de 300 K a 350 K (Tabla A–20), puede ser tratado como un valor constante. La expresión para Q es entonces

$$Q = m_1c_v(T_f - T_1) + m_2c_v(T_f - T_2)$$

Evaluando c_v como la media de los valores recogidos en la Tabla A–20 a 300 K y 350 K, $c_v = 0{,}745$ kJ/kg · K. Por consiguiente

$$Q = (2\text{ kg})\left(0{,}745\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)(315\text{ K} - 350\text{ K}) +$$

$$+ (8\text{ kg})\left(0{,}745\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)(315\text{ K} - 300\text{ K})$$

$$= +37{,}25\text{ kJ}$$

El signo más indica que la transferencia de calor es hacia el sistema.

1 Si se analiza la gráfica del factor generalizado de compresibilidad puede comprobarse que la ecuación de estado del gas ideal es apropiada para el CO en este rango de temperaturas y presiones. Puesto que el calor específico c_v del CO varía muy poco en el intervalo de temperaturas de 300 a 350 K (Tabla A–20), puede ser considerado constante.

2 Como ejercicio evaluar Q usando los valores de la energía interna específica tomados de la tabla de gas ideal para el CO, Tabla A–23. Observar que la energía interna específica viene dada, en dicha tabla, con unidades de kJ/kmol.

3.8 PROCESOS POLITRÓPICOS DE UN GAS IDEAL

Recordemos que un proceso *politrópico* de un sistema cerrado se describe mediante una relación presión–volumen de la forma

$$pV^n = \text{constante} \tag{3.52}$$

donde n es una constante (Sec. 2.2). Para un proceso politrópico entre dos estados

$$p_1V_1^n = p_2V_2^n$$

o

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n \tag{3.53}$$

El exponente n puede tomar cualquier valor desde $-\infty$ a $+\infty$, dependiendo de cada proceso en particular. Cuando $n = 0$ el proceso es isobárico (proceso a presión constante) y cuando $n = \pm\infty$, el proceso es isocórico (proceso a volumen constante).

Para un proceso politrópico

$$\int_1^2 p\,dV = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1-n} \qquad (n \neq 1) \tag{3.54}$$

para cualquier exponente n excepto $n = 1$. Cuando $n = 1$

$$\int_1^2 p\,dV = p_1V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad (n = 1) \tag{3.55}$$

El ejemplo 2.1 proporciona los detalles de estas integraciones.

Las Ecs. 3.52 a 3.55 sirven para *cualquier* gas (o líquido) que experimenta un proceso politrópico. Cuando la idealización *adicional* de comportamiento de gas ideal resulta adecuada, pueden deducirse relaciones adicionales. Así, cuando la ecuación de estado para el gas ideal se lleva a las Ecs. 3.53, 3.54 y 3.55, se obtienen las siguientes expresiones, respectivamente:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(n-1)/n} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1} \qquad \text{(gas ideal)} \tag{3.56}$$

$$\int_1^2 p\,dV = \frac{mR(T_2 - T_1)}{1-n} \qquad \text{(gas ideal, } n \neq 1\text{)} \tag{3.57}$$

$$\int_1^2 p\, dV = mRT \ln \frac{V_1}{V_2} \qquad \text{(gas ideal, } n = 1\text{)} \tag{3.58}$$

Para un gas ideal, el caso $n = 1$ corresponde a un proceso isotermo (temperatura constante), como puede comprobarse fácilmente. Además, cuando los calores específicos son constantes, el valor del exponente n correspondiente a un proceso politrópico adiabático de un gas ideal es la razón de calores específicos k (véase la discusión de la Ec. 6.47).

El ejemplo 3.11 muestra cómo utilizar el balance de energía de un sistema cerrado que consiste en un gas ideal que evoluciona a lo largo de un proceso politrópico.

Ejemplo 3.11

PROBLEMA PROCESO POLITRÓPICO DEL AIRE CON EL MODELO DE GAS IDEAL

Una masa de aire sufre una compresión politrópica en un dispositivo cilindro–pistón desde $p_1 = 1$ atm, $T_1 = 25$ °C a $p_2 = 5$ atm. Empleando el modelo de gas ideal, determínese la transferencia de calor y el trabajo por unidad de masa, en kJ/kg, si $n = 1{,}3$.

SOLUCIÓN

Conocido: El aire sufre un proceso de compresión politrópica desde un estado inicial dado hasta una presión final conocida.

Se debe hallar: El trabajo y la transferencia de calor, en kJ/kg.

Datos conocidos y diagramas:

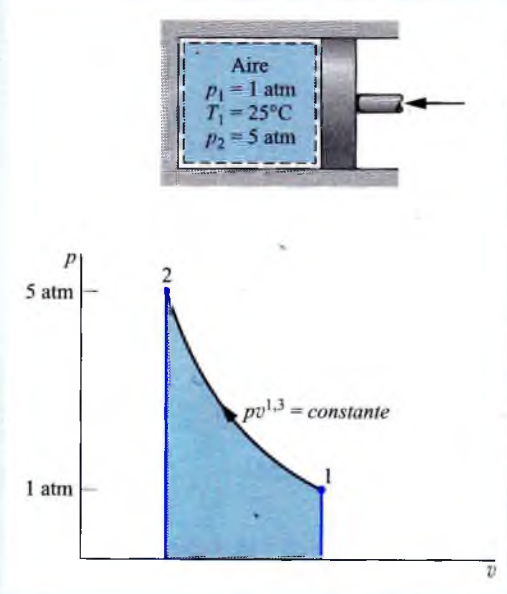


Figura E.3.11

Consideraciones e hipótesis:

1. El aire es un sistema cerrado.
2. El aire se comporta como un gas ideal.
3. La compresión es politrópica con $n = 1{,}3$.
4. No hay cambios en la energía cinética o potencial.

Análisis: El trabajo puede calcularse en este caso a partir de la expresión

$$W = \int_1^2 p\, dV$$

Con la Ec. 3.57

$$\frac{W}{m} = \frac{R(T_2 - T_1)}{1 - n}$$

La temperatura en el estado final, T_2, resulta necesaria. Dicha temperatura puede calcularse a partir de la Ec. 3.56

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(n-1)/n} = (273 + 25)\left(\frac{5}{1}\right)^{(1{,}3-1)/1{,}3} = 432 \text{ K}$$

El trabajo es entonces

$$\frac{W}{m} = \frac{R(T_2 - T_1)}{1 - n} = \left(\frac{8{,}314 \text{ kJ}}{28{,}97 \text{ kg} \cdot \text{K}}\right)\left(\frac{432 - 298}{1 - 1{,}3}\right)$$
$$= -128{,}19 \text{ kJ/kg}$$

La transferencia de calor se puede calcular a partir del balance de energía. Así

$$\frac{Q}{m} = \frac{W}{m} + (u_2 - u_1) = -128{,}19 + (309{,}45 - 212{,}64)$$
$$= -31{,}38 \text{ kJ/kg}$$

donde los valores de la energía interna específica se obtienen de la Tabla A-22.

---

1 Los estados sucesivos en el proceso de compresión politrópica se identifican por la curva representada en el diagrama p–v. La magnitud del trabajo por unidad de masa se representa por el área sombreada *bajo* la curva.

3.9 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

En este capítulo hemos considerado las relaciones entre propiedades mediante ecuaciones, en forma gráfica y tabulada, para un amplio rango de sustancias. También se ha considerado la obtención de datos de propiedades por ordenador. Sin embargo se ha puesto especial énfasis en el uso de datos tabulados.

Un aspecto clave del análisis termodinámico es la determinación de estados. Ésta se rige por el principio de estado para sistemas simples compresibles de sustancias puras, el cual establece que el estado intensivo queda determinado por los valores de dos propiedades intensivas linealmente independientes. Otro aspecto importante del análisis termodi-

námico es la localización de los estados principales de los procesos en diagramas adecuados: los diagramas p-v, T-v y p-T. Las habilidades de determinación de estados y uso de los diagramas de propiedades son particularmente importantes para resolver problemas utilizando el balance de energía.

En la segunda parte de este capítulo se introduce el modelo de gas ideal utilizando el factor de compresibilidad como punto de partida. Este tratamiento hace hincapié en las limitaciones del modelo de gas ideal. Cuando el uso de dicho modelo es adecuado, resaltamos que los calores específicos generalmente varían con la temperatura, y caracteriza el uso de las tablas de gas ideal en la resolución de problemas.

El listado siguiente proporciona una guía para el estudio de este capítulo. Una vez completados el estudio del texto y los ejercicios del final del capítulo, se debería ser capaz de:

principio de estado
sistema simple compresible
superficie p-v-T
diagramas p-v, T-v, p-T
temperatura de saturación
presión de saturación
mezcla bifásica líquido-vapor
título
entalpía
calores específicos c_p y c_v
datos de compresibilidad generalizada
modelo de gas ideal

- dar las definiciones de los términos listados al margen, a lo largo del capítulo, y comprender cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de términos clave listado aquí al margen es especialmente importante en capítulos posteriores.
- obtener datos de propiedades de las Tablas A-1 a A-23, utilizando el principio de estado para determinar los estados y la interpolación lineal cuando sea necesario.
- representar gráficamente en los diagramas T-v, p-v y p-T y localizar los estados principales en tales diagramas.
- aplicar el balance de energía para sistemas cerrados con datos de propiedades.
- calcular las propiedades de las mezclas bifásicas líquido-vapor, mediante las Ecs. 3.1, 3.2, 3.6 y 3.7.
- estimar las propiedades de los líquidos mediante las Ecs. 3.11, 3.12 y 3.14.
- aplicar el modelo de sustancia incompresible.
- usar el diagrama de compresibilidad generalizada para relacionar datos p-v-T de los gases.
- aplicar el modelo de gas ideal al análisis termodinámico, incluyendo la valoración de cuándo el uso del modelo de gas ideal está justificado, así como el uso adecuado de datos de los calores específicos constantes o variables para calcular Δu y Δh.

Cuestiones para reflexionar

1. ¿Por qué los alimentos se cocinan más rápidamente en una olla a presión que en agua hirviendo en una cazuela abierta?
2. Si el agua se contrajese al congelar, ¿qué implicaciones supondría este hecho para la vida acuática?
3. ¿Por qué tienden a reventar las tuberías cuando el agua se congela?
4. Utilizando el diagrama de fases, explica por qué al patinar se forma una película de agua líquida debajo de la cuchilla de una bota de patinaje sobre hielo.
5. ¿Puede existir agua en estado de vapor a –12°C? ¿Y en estado líquido?
6. ¿Qué forma tendrían las líneas de volumen constante en las regiones de vapor y líquido en el diagrama de fases?
7. Las presiones listadas en el Apéndice, ¿son presiones absolutas o relativas?

8. En la Tabla A-2 se le asigna arbitrariamente el valor cero a la energía interna específica del agua en estado líquido saturado a 0,01°C. Si en este estado se le asignara a u un valor de referencia distinto, ¿habría un efecto significativo en el análisis termodinámico al utilizar u y h?
9. Para agua líquida a 20°C y 1,0 MPa, ¿qué diferencia porcentual habría si la entalpía específica se calculase usando la Ec. 3.14 en lugar de la Ec. 3.13?
10. Para un sistema formado por 1 kg de mezcla bifásica líquido-vapor en equilibrio a una temperatura conocida T y volumen específico v, ¿puede determinarse la masa, en kg, de cada una de las fases? Repítase para un sistema trifásico sólido-líquido-vapor en equilibrio a T, v.
11. Mediante la observación de la Fig. 3.9, ¿cuáles son los valores de c_p para el agua a 500°C y presiones iguales a: 40 MPa, 20 MPa, 10 MPa y 1 MPa? ¿Es apropiado el modelo de gas ideal para cualquiera de estos estados?
12. Diseña un experimento sencillo para calcular el calor específico, c_p, del agua líquida a presión atmosférica y temperatura ambiente.
13. Si un bloque de aluminio y un bloque de acero, ambos del mismo volumen reciben la misma cantidad de energía mediante un flujo de calor, ¿qué bloque experimentará el mayor incremento de temperatura?
14. ¿En qué circunstancias es correcta la siguiente frase? Igual número de moles de dos gases diferentes a la misma temperatura, colocados en recipientes de igual volumen, tienen la misma presión.
15. Valora la masa de aire contenida en una rueda de bicicleta.
16. Los datos de entalpía y energía interna específica para el vapor de agua se recogen en dos tablas: Tablas A-4 y A-23. ¿Cuándo se usaría la Tabla A-23?

Problemas

Cálculos con p-v-T

3.1 Explique el significado de los siguientes términos: sustancia pura, sistema simple compresible, punto crítico, vapor saturado, presión de saturación, líquido subenfriado, vapor sobrecalentado, título, punto triple, sólido saturado.

3.2 Determine la fase o fases en un sistema constituido por H_2O en las condiciones siguientes y localice los estados sobre diagramas p–v y T–v adecuadamente caracterizados.

(a) $p = 500$ kPa, $T = 200$°C,
(b) $p = 5$ MPa, $T = 264$°C,
(c) $T = 180$°C, $p = 0{,}9$ MPa,
(d) $p = 20$ MPa, $T = 100$°C,
(e) $T = -10$°C, $p = 1{,}0$ kPa.

3.3 Represente la relación presión–temperatura para mezclas bifásicas líquido–vapor del agua entre la temperatura del punto triple y la del punto crítico. Utilice una escala logarítmica para la presión, en bar y una escala lineal para la temperatura, en °C.

3.4 Represente la relación presión–temperatura para mezclas bifásicas líquido–vapor del Refrigerante 134a en el rango de temperaturas de – 40 a 100°C, con la presión en kPa y la temperatura en °C. Utilice una escala logarítmica para la presión y una lineal para la temperatura.

3.5 Represente, en un diagrama p–v en escala doble logarítmica, lo siguiente:

(a) Las curvas de líquido y vapor saturados desde el punto triple al punto crítico, con la presión en MPa y el volumen específico en m^3/kg.
(b) Las curvas de temperatura constante a 100 y 300°C.

3.6 Determínese el título de las mezclas bifásicas líquido–vapor siguientes:

(a) H_2O a 200°C con un volumen específico de 0,1 m^3/kg.

(b) Refrigerante 134a a 2,0 bar con un volumen específico de 0,07 m^3/kg.

(c) Refrigerante 134a a –40°C con un volumen específico de 0,3569 m^3/kg.

3.7 El volumen específico del líquido y vapor saturados de nitrógeno a 100 K son, respectivamente, $v_f = 1{,}452 \times 10^{-3}$ m^3/kg y $v_g = 31{,}31 \times 10^{-3}$ m^3/kg. Determínese el título de 22 kg de una mezcla bifásica líquido–vapor a 100 K en un depósito cuyo volumen es 0,5 m^3.

3.8 Determínese el volumen, en m^3, ocupado por 1,5 kg de amoníaco a 2 bar, 20°C.

3.9 Un recipiente cerrado con un volumen de 0,018 m^3 contiene 1,2 kg de Refrigerante 22 a 10 bar. Determine su temperatura, en °C.

3.10 Calcúlese el volumen, en m^3, ocupado por 2 kg de una mezcla bifásica líquido–vapor de R134a a –10°C cuyo título es de un 80%.

3.11 En un depósito cuyo volumen es 0,21 m^3 se almacena amoníaco. Determínese la masa, en kg, si se halla como líquido saturado a 20°C. ¿Cuál es su presión, en kPa?

3.12 Una mezcla bifásica líquido–vapor de H_2O tiene una temperatura de 300°C y un título del 75%. La mezcla ocupa un volumen de 0,05 m^3. Determine las masas de líquido y vapor saturados presentes, en kg.

3.13 Un depósito de almacenamiento en un sistema de refrigeración tiene un volumen de 0,006 m^3 y contiene una mezcla bifásica líquido–vapor de R134a a 180 kPa con un título $x = 0{,}9$ (90%). Determine las masas de líquido y vapor saturados presentes, en kg, y la fracción del volumen total que ocupa cada fase.

3.14 Cinco kg de vapor de agua saturados están contenidos en un depósito rígido a una presión inicial de 40 bar. La presión del agua cae a 20 bar como consecuencia de la cesión de calor al ambiente. Determínese el volumen del depósito, en m^3, y el título del estado final.

3.15 Un depósito rígido cerrado contiene vapor. Inicialmente la presión y temperatura del vapor son 15 bar y 240°C, respectivamente. La temperatura desciende a 20°C como resultado del calor cedido al ambiente. Determínese, para el estado final

(a) la presión en kPa,

(b) la fracción de la masa total que condensa,

(c) los porcentajes del volumen ocupados por el líquido y el vapor saturados.

3.16 En un recipiente cerrado y rígido se enfría agua cuyo estado es líquido saturado de modo que en el estado final la temperatura es 50°C y las masas de líquido y vapor saturados presentes son 1.999,97 kg y 0,03 kg, respectivamente. Determínese la temperatura inicial, en °C, y el volumen del depósito, en m^3.

3.17 Una masa de refrigerante 134a sufre un proceso a presión constante desde vapor saturado a –18,8°C hasta una temperatura final de 20°C. Determine el trabajo para el proceso, en kJ por kg de refrigerante.

3.18 Una mezcla bifásica líquido–vapor de H_2O está inicialmente a una presión de 30 bar. Determínese el título del estado inicial si se alcanza el punto crítico cuando se calienta a volumen constante.

3.19 Una masa de Refrigerante 22 sufre un proceso para el que la relación p–v es pv^n = constante. Los estados inicial y final del refrigerante son $p_1 = 2$ bar, $T_1 = 10$°C y $p_2 = 10$ bar, $T_2 = 60$°C, respectivamente. Calcule la constante n para el proceso.

3.20 Una masa de Refrigerante 134a sufre un proceso para el que la relación p–v es pv^n = constante. Los estados inicial y final del refrigerante son $p_1 = 200$ kPa, $T_1 = -10$°C y $p_2 = 1.000$ kPa, $T_2 = 50$°C, respectivamente. Calcule el trabajo para el proceso en kJ por kg de refrigerante.

Cálculos con *u*-*h*

3.21 Determínense, para el H_2O, los valores de las propiedades señaladas en los estados indicados y localice cada estado en diagramas p–v y T–v cuidadosamente rotulados.

(a) Para $p = 1{,}5$ bar, $T = 280$°C, hállese v en m^3/kg y u en kJ/kg.

(b) Para $p = 1{,}5$ bar, $v = 0{,}9$ m^3/kg, hállese T en °C y u en kJ/kg.

(c) Para $T = 400$°C, $p = 12$ bar, hállese v en m^3/kg y h en kJ/kg.

(d) Para $T = 320$°C, $v = 0{,}30$ m^3/kg, hállese p en MPa y u en kJ/kg.

(e) Para $p = 32$ MPa, $T = 400$°C, hállese v en m^3/kg y h en kJ/kg.

(f) Para $T = 200$°C, $x = 80\%$, hállese v en m^3/kg y p en bar.

(g) Para $T = -10$°C, $v = 1{,}0891 \times 10^{-3}$ m^3/kg, hállese p en kPa y h en kJ/kg.

(h) Para $p = 2{,}5$ MPa, $T = 140$°C, hállese v en m^3/kg y u en kJ/kg.

3.22 Determine, para el R22, los valores de las propiedades indicadas en cada uno de los casos siguientes:

(a) Para $p = 200$ kPa y $T = 88$°C, determine v en m^3/kg y u en kJ/kg.

(b) Para $T = 60$°C y $v = 0{,}072$ m^3/kg, determine p en kPa y h en kJ/kg.

(c) Para $p = 800$ kPa y $v = 0{,}005$ m^3/kg, determine T en °C y u en kJ/kg.

3.23 Una cierta cantidad de agua está a 10 MPa y 180°C. Calcúlese el volumen específico, en m^3/kg, y la entalpía específica, en kJ/kg, utilizando

(a) datos tomados de la Tabla A–5,

(b) datos para líquido saturado tomados de la Tabla A–2.

3.24 Calcúlese la entalpía específica en kJ/kg, del agua a 100°C y a 15 MPa de presión.

3.25 En un sistema cilindro-pistón se calienta vapor de agua a temperatura constante igual a 400°F desde la presión de saturación hasta una presión de 100 lbf/in^2. Determine el trabajo en Btu por lb de vapor de agua, mediante la integración de la Ec. 2.17

(a) *numéricamente* con datos de las tablas de vapor,

(b) mediante un programa de ordenador.

3.26 Calcule el volumen específico, en m^3/kg, y la entalpía específica, en kJ/kg, del R134a a 41°C y 1,4 MPa.

Balance de energía

3.27 Un depósito rígido, bien aislado, contiene 3 kg de una mezcla bifásica líquido–vapor de H_2O a 200 kPa con un título del 84%. Una rueda de paletas agita la mezcla hasta que en el depósito sólo hay vapor saturado. Los efectos de las energías cinética y potencial son inapreciables. Para el agua, determine la cantidad de energía transferida por trabajo, en kJ.

3.28 Una mezcla bifásica líquido–vapor de H_2O, inicialmente a 1,0 MPa con un título de 90%, está contenida en un depósito rígido, bien aislado. La masa de H_2O es 2 kg. Una resistencia eléctrica en el depósito transfiere energía al agua con una potencia constante de 60 W. Determine el tiempo, en h, cuando la temperatura en el depósito alcanza 200°C.

3.29 Una mezcla bifásica líquido-vapor de agua se encuentra en equilibrio a 244,4°C, con un título igual a 0,2 (20%) y siendo la masa 0,454 kg. Determine la masa de vapor, en kg, y el volumen total del sistema, en m^3.

3.30 Calcúlese la transferencia de calor, en kJ, para el proceso descrito por el Problema 3.16.

3.31 Calcúlese la transferencia de calor, en kJ por kg de refrigerante, para el proceso descrito por el Problema 3.20.

3.32 Un dispositivo cilindro–pistón contiene una mezcla bifásica líquido–vapor de amoníaco inicialmente a 500 kPa con un título del 98%. Se produce una expansión a un estado donde la presión es 150 kPa. Durante el proceso la presión y el volumen específico están relacionados por pv = constante. Para el amoníaco, determine las transferencias de calor y trabajo por unidad de masa, en kJ/kg.

3.33 Dos kg de agua, inicialmente como vapor saturado a 100 kPa, se enfrían hasta líquido saturado en un proceso a presión constante. Determine las transferencias de calor y trabajo para el proceso, en kJ. Compruebe que, en este caso, la transferencia de calor es igual a la variación de entalpía del agua.

3.34 Una mezcla bifásica líquido–vapor de H_2O con un título inicial del 25% está contenida en un dispositivo cilindro–pistón como se muestra en la Fig. P3.34. La masa del pistón es 40 kg y su diámetro es 10 cm. La presión atmosférica del entorno es 1 bar. Las posiciones inicial y final del pistón se ven en el diagrama. Cuando el agua se calienta, la presión en el interior del cilindro permanece constante hasta que el pistón golpea los topes. La transferencia de calor al agua continúa hasta que su presión es 3 bar. El rozamiento entre el pistón y la pared del cilindro es despreciable. Determine la cantidad total de calor transferido, en J. Tome $g = 9{,}81\ m/s^2$.

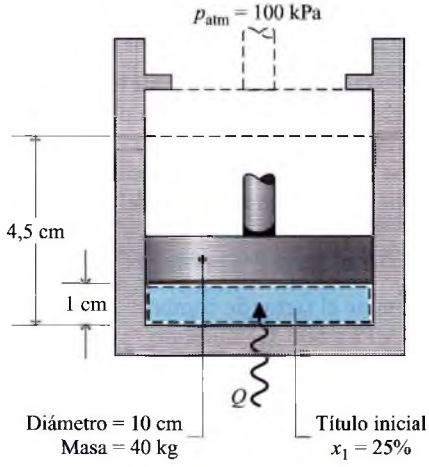


Figura P3.34

3.35 Dos kg de Refrigerante 22 sufren un proceso dado por la relación $pv^{1,05}$ = *constante*. El estado inicial corresponde a 2 bar y –20°C mientras que la presión final es 10 bar. Calcule el W para el proceso, en kJ.

3.36 Un sistema que consiste en 2 kg de H_2O recorre un ciclo compuesto de los siguientes procesos:

Proceso 1–2: expansión con pv = constante desde vapor saturado a 100 bar hasta 10 bar.

Proceso 2–3: proceso a presión constante hasta $v_3 = v_1$.

Proceso 3–1: calentamiento a volumen constante.

Represente el ciclo sobre diagramas p–v y T–v. Despreciando los efectos de las energías cinética y potencial, determine el trabajo neto para el ciclo y la transferencia de calor para cada proceso, todo ello en kJ.

3.37 Un sistema aislado consiste en una rodaja de cobre de 10 kg inicialmente a 30°C y 0,2 kg de vapor de agua saturado inicialmente a 130°C. Suponiendo que no hay cambio en el volumen, determínese la temperatura del sistema aislado en el estado final de equilibrio, en °C.

3.38 Un sistema está constituido por un líquido considerado incompresible con calor específico constante c. Dicho líquido llena un depósito rígido cuya superficie interior tiene un área A. Mediante una rueda de paletas se transfiere trabajo al líquido con un flujo constante. La transferencia de calor con el entorno supone un flujo cuyo valor viene dado por $\dot{Q} = -hA(T - T_0)$, donde T es la temperatura del líquido en cada instante, T_0 es la temperatura del entorno, y h es el coeficiente global de transferencia de calor. En el instante inicial, $t = 0$, el depósito y su contenido están a la temperatura T_0 del entorno. Obténgase una ecuación diferencial para la temperatura T en función del tiempo t y de otros parámetros significativos. Resuélvase dicha ecuación para obtener $T(t)$.

3.39 Aplíquese el balance de energía a un elemento de espesor diferencial dentro del tabique plano de la Fig. 2.13. A partir de la densidad, el calor específico y la ley de Fourier, obténgase una ecuación diferencial para la temperatura como función del tiempo dentro del muro.

Cálculos con el factor de compresibilidad

3.40 Determine el factor de compresibilidad para el vapor de agua a 6 MPa y 600 K, utilizando

(a) datos a partir de la gráfica de compresibilidad,

(b) datos a partir de las tablas de vapor.

3.41 Una masa de nitrógeno (N_2) ocupa un volumen de 90 litros a 27 MPa y 200 K. Determine dicha masa, en kg.

3.42 Un depósito rígido contiene 0,5 kg de oxígeno (O_2) inicialmente a 40 bar y 180 K. El gas se enfría, descendiendo la presión a 33 bar. Determine el volumen del depósito, en m^3, y la temperatura final, en K.

3.43 Determine para el aire, el rango de presiones, en kPa, para el cual el valor del factor de compresibilidad, Z, permanece en el intervalo 0,95 a 1,05 para las temperaturas siguientes:

(a) $T = 270$ K,

(b) $T = 330$ K,

(c) $T = 400$ K.

El modelo de gas ideal

3.44 Un depósito contiene 0,042 m^3 de O_2 a 21°C y 15 MPa. Determine la masa del oxígeno, en kg, empleando

(a) el modelo de gas ideal,

(b) datos tomados de la gráfica de compresibilidad.

Analice la validez del modelo de gas ideal para el oxígeno en este estado.

3.45 Verifique la validez del modelo de gas ideal para el Refrigerante 134a a una temperatura de 80°C y una presión de:

(a) 1,6 MPa,

(b) 0,10 MPa.

3.46 Determínese la presión en kPa, del nitrógeno (N_2) a −80°C y con un volumen específico de 0,0045 m^3/kg, utilizando la gráfica de compresibilidad y compárese el resultado con el valor obtenido empleando el modelo de gas ideal.

3.47 Un kmol de aire ocupa un volumen de 25 m^3 a una presión de 100 kPa. Suponiendo comportamiento de gas ideal, determine la temperatura, en K, y la densidad, en kg/m^3.

3.48 Considerando el modelo de gas ideal, calcule los cambios en la energía interna y entalpía específicas, en kJ/kg, del gas metano (CH_4) entre $T_1 = 320$ K y $T_2 = 800$ K.

3.49 Considérese una mezcla de gases cuya masa molecular *aparente* es 33, inicialmente a 3 bar y 300 K y ocupando un volumen de 0,1 m^3. El gas sufre una expansión hasta 0,2 m^3 durante la que la relación presión–volumen es $pV^{1,3} = \text{cte}$. Aplicando el modelo de gas ideal con $c_v = 0{,}6 + (2{,}5 \times 10^{-4})\,T$, donde T está en K y c_v tiene unidades de kJ/kg·K y despreciando los efectos de la energía cinética y potencial, determínese:

(a) la masa del gas, en kg,

(b) la presión final, en bar,

(c) la temperatura final, en K,

(d) las transferencias de calor y trabajo, en kJ.

3.50 Represente a escala las isotermas 300, 500, 1000 y 2000 K en un diagrama p-v para aire como gas ideal.

3.51 Por integración de $\bar{c}_p(T)$ tomado de la tabla A-21, determine la variación de la entalpía específica para el metano desde $T_1 = 320$ K, $p_1 = 2$ bar hasta $T_2 = 800$ K, $p_2 = 10$ bar. Exprese el resultado en kJ/kg.

Balance de energía con el modelo de gas ideal

3.52 Un kg de aire, inicialmente a 5 bar, 350 K y 3 kg de dióxido de carbono (CO_2), inicialmente a 2 bar, 450 K, están situados en los lados opuestos de un depósito rígido, bien aislado, como muestra la Fig. P3.52. La pared de separación puede moverse libremente y permite el paso de calor sin que se almacene energía en la pared separadora. Tanto el aire como el CO_2 se comportan como gases ideales. Determine la temperatura final de equilibrio, en K, y la presión final, en bar, considerando constantes los calores específicos.

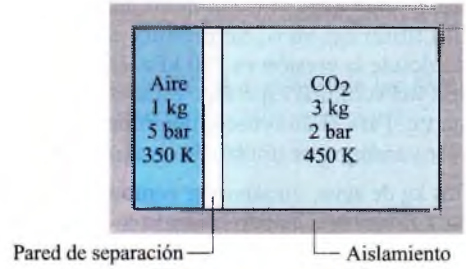


Figura P. 3.52

3.53 Una masa de gas argón (Ar) inicialmente a 500 kPa y 100 K, sufre un proceso politrópico, con $n = k$, hasta una temperatura final de 300 K. Determine las transferencias de calor y trabajo para el proceso, en kJ/kg. Considere comportamiento de gas ideal.

3.54 Dos kg de gas con masa molecular 28 están contenidos en un depósito rígido y cerrado, que tiene instalada una resistencia eléctrica. Por dicha resistencia circula, durante 10 minutos, una intensidad de 10 A cuando el voltaje es 12 V. Las medidas indican que cuando se alcanza el equilibrio, la temperatura del gas ha subido 40,3°C. La transferencia de calor con el entorno supone un flujo constante de 20 W. Suponiendo comportamiento de gas ideal, determínese el valor medio del calor específico c_p, en kJ/kg·K, para el gas en este intervalo de temperatura, basándose en los datos del problema.

3.55 Un gas está confinado en uno de los lados de un depósito rígido y aislado, dividido en dos partes iguales mediante una pared interna. En el otro lado se ha hecho el vacío. Del estado inicial del gas se conocen los siguientes datos: $p_1 = 3$ bar, $T_1 = 380$ K y $V_1 = 0{,}025$ m^3. Se retira la pared de separación y el gas se expande para llenar todo el volumen. Considerando comportamiento de gas ideal, determine la presión del equilibrio final, en bar.

3.56 Una masa de aire inicialmente a 0,75 bar, 1.000 K y un volumen de 0,12 m^3, sufre dos procesos. El aire es comprimido isotérmicamente hasta la mitad de su volumen. A continuación sufre un proceso isóbaro hasta que el volumen es, de nuevo, la mitad del anterior. Considerando comportamiento de gas ideal

(a) represente el proceso en un diagrama p–V,

(b) determine el trabajo total para los dos procesos, en kJ,

(c) determine el calor total transferido para los dos procesos, en kJ.

3.57 Un sistema consiste en 2 kg de CO_2 inicialmente en el estado 1, donde $p_1 = 1$ bar, $T_1 = 300$ K. Dicho sistema recorre un ciclo de potencia, consistente en los procesos siguientes:

Proceso 1–2: volumen constante hasta $p_2 = 4$ bar.
Proceso 2–3: expansión con $pv^{1,28} = \text{cte}$.
Proceso 3–1: compresión a presión constante.

Utilizando el modelo de gas ideal y despreciando los efectos de las energías cinética y potencial,

(a) represente el ciclo en un diagrama p–v,

(b) calcule el rendimiento térmico del ciclo.

3.58 Un sistema cerrado consiste en un gas ideal con masa m y razón de calores específicos, k. Si los efectos de la energía cinética y potencial son despreciables,

(a) demuéstrese que para *cualquier* proceso adiabático el trabajo es

$$W = \frac{mR(T_2 - T_1)}{1 - k}$$

(b) demuéstrese que un proceso adiabático *politrópico* viene descrito por la ecuación $pV^k = \text{cte}$, si el trabajo lo realiza únicamente una pared móvil.

3.59 Escriba un programa de ordenador que proporcione el valor desconocido de la presión, el volumen específico o la temperatura de un gas ideal cuando se conozcan cualesquiera dos de ellos. Incluya una clave de selección que permita trabajar con cualquiera de los gases de la Tabla A–21. El volumen específico deberá poderse obtener bien en base molar, bien en m^3/kg.

3.60 Escriba un programa de ordenador que proporcione valores de energía interna y entalpía específicas para cada uno de los gases de la Tabla A–21, para una temperatura dada como valor de partida. La referencia cero para los valores de energía interna y entalpía se establecerá en 300 K. El usuario deberá poder seleccionar los valores de energía interna y entalpía en kJ/kmol o en kJ/kg.

Problemas de diseño y de final abierto

3.1D Hay que diseñar un recipiente para contener 10 kmol de vapor de mercurio a 3 MPa y temperaturas entre 900 y 1.000 K. Especifique el volumen del recipiente, el espesor de la pared y el material. ¿Qué limitaciones de tipo ambiental deberán tenerse en cuenta al diseñar un sistema que utilice mercurio? La relación p–v–T para el vapor de mercurio puede expresarse como

$$p = RT/v - T/v^2 - \exp(1{,}03338 - 0{,}0312095/T - 2{,}07950 \ln T)$$

donde T está en K, v en m^3/kg y p en Pa.

3.2D Debido a la sensibilidad sobre los efectos de los compuestos *clorofluorocarbonados (CFC)*, tales como el R12, sobre la capa de ozono que protege a la Tierra, debe evitarse el uso de dichos compuestos. El Refrigerante 134a es una de las sustancias que sustituye al R12. Compare los valores de presiones, temperaturas y h_{fg} para ambos refrigerantes, utilizando datos del apéndice y datos adicionales en tablas de R12. ¿Muestran ambos refrigerantes propiedades de saturación comparables? Con la información obtenida en otras referencias, discuta las ventajas y desventajas de otras sustancias candidatas a reemplazar al R12, en términos de estabilidad

química, toxicidad, inflamabilidad y solubilidad con los aceites minerales utilizados para lubricar los compresores usados en refrigeración.

3.3D Una relación generalizada presión–temperatura para mezcla bifásica líquido–vapor viene dada en función de la presión y la temperatura reducidas por

$$P_R = exp\left(\sum_{i=1}^{6} F_i X^i\right)$$

donde $X = 1 - T_R$. Los valores de las constantes adimensionales, en esta expresión, son

$F_1 =$ 5,7896051 $\quad F_4 =$ −192,38731
$F_2 =$ −5,5773833 $\quad F_5 =$ 550,74771
$F_3 =$ 14,160472 $\quad F_6 =$ −761,16542

Investigue la precisión de esta expresión si se utiliza para determinar presiones y temperaturas del agua y R134a, comparándolas con los datos tomados del apéndice. Obtenga datos de otras referencias y haga comparaciones similares para el amoníaco (NH_3), metano (CH_4) y octano (C_3H_8).

3.4D El Protocolo de Montreal pretende eliminar el uso de varios compuestos de los que se apunta que descomponen el ozono de la estratosfera. Señale algunas características de los acuerdos alcanzados, qué compuestos son considerados, y qué progresos se han hecho hasta la fecha para implantar el Protocolo.

3.5D Una manera de modelar el comportamiento del gas mediante un enfoque microscópico es conocida como la *teoría cinética de los gases*. Obtenga la ecuación de estado del gas ideal usando esta teoría y justifique la variación del calor específico del gas ideal, c_v, con la temperatura. El uso de la teoría cinética ¿queda limitado al comportamiento del gas ideal? Explíquelo.

3.6D Escriba un programa de ordenador interactivo que calcule las transferencias de calor y trabajo, por unidad de masa, para un proceso politrópico de un gas ideal. Los datos de entrada deben incluir el tipo de gas, la presión y temperatura iniciales, el exponente politrópico, y la presión final. Ensamble esta rutina con las desarrolladas en los Problemas 2.3D, 3.59 y 3.60. Incluya una opción para que los cálculos empleen un calor específico constante definido por el usuario. Utilizando el programa, investigue el error introducido al considerar calores específicos constantes calculados para 22°C, en un proceso politrópico de compresión de aire entre 1 bar, 22°C y 7 bar. Considérese para los exponentes politrópicos los valores entre $n = 1{,}0$ y $n = 1{,}6$.

3.7D Una bola de acero de 12 mm de diámetro inicialmente a 1.000 K se enfría lentamente en aire en reposo a 300 K. Estime el tiempo necesario para enfriar la bola hasta 400 K.

3.8D En los últimos años se han considerado muchas sustancias como potenciales *fluidos de trabajo* para centrales eléctricas o sistemas de refrigeración y bombas de calor. ¿Por qué son necesarios los datos de propiedades termodinámicas si queremos verificar la validez de una sustancia como candidata a fluido de trabajo? Escriba un artículo comentando las conclusiones que haya elaborado.

3.9D Se ha escrito mucho sobre el uso del hidrógeno como combustible. Investigue las alternativas en relación con la denominada *economía del hidrógeno* y escriba un informe. Considere posibles usos del hidrógeno y cuáles cree que son las principales dificultades que habría que salvar para transformar el hidrógeno en una de nuestras fuentes de energía primaria.

ANÁLISIS ENERGÉTICO EN UN VOLUMEN DE CONTROL

4

Introducción...

objetivo del capítulo

El ***objetivo de este capítulo*** es desarrollar e ilustrar el uso de los principios de conservación de masa y energía con modelos de volumen de control. Los balances de masa y energía para un volumen de control se introducen las Secs. 4.1 y 4.2, respectivamente. Estos balances se aplican en la Sec. 4.3 para volumen de control en estado estacionario y en la Sec. 4.4 para aplicaciones transitorias.

Aunque los equipos como turbinas, bombas y compresores atravesados por flujos de masa pueden analizarse en principio mediante el estudio de una cantidad particular de materia (un sistema cerrado), resulta normalmente más sencillo adoptar el *volumen de control* como objeto del análisis. Como en el caso de un sistema cerrado, el intercambio de energía a través de la frontera puede ocurrir por medio de flujos de calor y trabajo. Además deberá contabilizarse otro tipo de energía intercambiada: la energía que acompaña a los flujos de masa que entran o salen del volumen de control.

4.1 CONSERVACIÓN DE LA MASA PARA UN VOLUMEN DE CONTROL

En esta sección se desarrolla e ilustra una expresión del principio de conservación de la masa para los volúmenes de control. Dentro de la sección se introduce el modelo de flujo unidimensional.

4.1.1 DESARROLLO DEL BALANCE DE MATERIA

El principio de conservación de la masa para un volumen de control se introduce mediante la Fig. 4.1, que muestra un sistema constituido por una cantidad fija de materia m que se desplaza de una posición en el espacio en el instante t a otra en el instante posterior $t + \Delta t$. En dicho instante t, la cantidad de masa estudiada es la suma

$$m = m_{vc}(t) + m_e \tag{4.1}$$

donde m_{vc} (t) es la masa contenida en el volumen de control, y m_e la masa contenida en la pequeña región etiquetada e adyacente al volumen de control, como muestra la Fig. 4.1*a*. Vamos a estudiar la cantidad prefijada de materia m en el transcurso del tiempo.

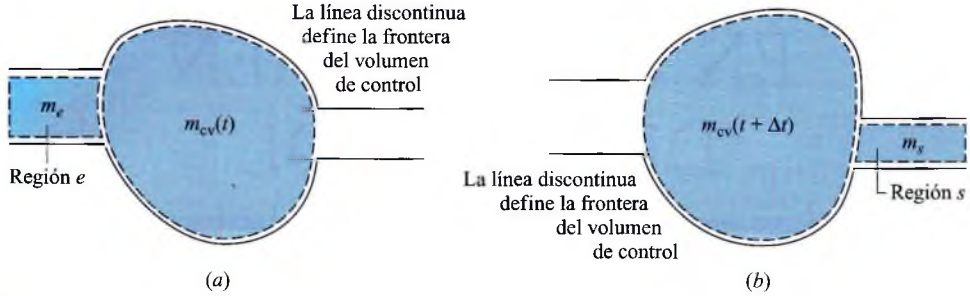


Figura 4.1 Esquema utilizado para desarrollar el balance de materia para un volumen de control. (*a*) Tiempo t. (*b*) Tiempo $t + \Delta t$.

En el intervalo de tiempo Δt toda la masa presente en la región e atraviesa la frontera del volumen de control, mientras que una parte de la masa, m_s, inicialmente en el volumen de control, sale de él ocupando el volumen adyacente, s, como muestra la Fig. 4.1*b*. En el tiempo $t + \Delta t$ la cantidad de masa considerada puede expresarse como

$$m = m_{vc}(t + \Delta t) + m_s \tag{4.2}$$

Obsérvese que las cantidades de masa en las regiones e y s no son necesariamente iguales y que la cantidad de masa contenida en el volumen de control puede haber cambiado.

Aunque el sistema en estudio ocupará diferentes regiones del espacio en diferentes instantes de tiempo, siempre consiste en la misma cantidad de materia. De acuerdo con esto

$$m_{vc}(t) + m_e = m_{vc}(t + \Delta t) + m_s$$

y reordenando términos

$$m_{vc}(t + \Delta t) - m_{vc}(t) = m_e - m_s \tag{4.3}$$

La Ec. 4.3 es un balance *contable* para la masa. Indica que el cambio en la cantidad de masa contenida en el volumen de control durante el intervalo de tiempo Δt es igual a la masa que entra menos la masa que sale.

BALANCE POR UNIDAD DE TIEMPO

La Ec. 4.3 puede expresarse respecto a la unidad de tiempo. Primero se divide por Δt para obtener

$$\frac{m_{vc}(t + \Delta t) - m_{vc}(t)}{\Delta t} = \frac{m_e}{\Delta t} - \frac{m_s}{\Delta t} \tag{4.4}$$

El primer miembro de esta ecuación representa *la variación media de masa por unidad de tiempo* en el volumen de control durante el intervalo de tiempo Δt. Los términos del segundo miembro representan a la masa que atraviesa la frontera del volumen de control y son los valores medios del *flujo másico* en dicho intervalo. La velocidad instantánea puede obtenerse con la Ec. 4.4, calculando el límite cuando Δt tiende a cero. En este límite el sistema coincide con el volumen de control.

El límite del primer miembro de la Ec. 4.4 es

$$\lim_{\Delta t \to 0} \left[\frac{m_{vc}(t + \Delta t) - m_{vc}(t)}{\Delta t} \right] = \frac{dm_{vc}}{dt}$$

Donde dm_{vc}/dt expresa la velocidad de variación de la masa contenida dentro del volumen de control en el tiempo Δt. En el límite, cuando t se aproxima a 0, los términos del segundo miembro resultan, respectivamente

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{m_e}{\Delta t} = \dot{m}_e \qquad \text{y} \qquad \lim_{\Delta t \to 0} \frac{m_s}{\Delta t} = \dot{m}_s$$

En estas expresiones $\dot{m}_e$ y $\dot{m}_s$ son los ***flujos másicos*** instantáneos a la entrada y a la salida, respectivamente. Como para los símbolos $\dot{W}$ y $\dot{Q}$, los puntos en estas cantidades $\dot{m}_e$ y $\dot{m}_s$ denotan velocidad de transferencia. En resumen, el límite de la Ec. 4.4 cuando t tiende a cero es

flujos másicos

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s \tag{4.5}$$

En general, podrán existir distintas zonas de la frontera a través de las cuales la masa entra o sale. Esto puede tenerse en cuenta sumando todas ellas, como sigue:

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = \sum_e \dot{m}_e - \sum_s \dot{m}_s \tag{4.6}$$

La Ec. 4.6 es el ***balance del flujo*** para volúmenes de control con varias entradas y salidas. Esta es la formulación general del principio de conservación de la masa que se empleará en lo sucesivo para el análisis de un volumen de control. Expresada en palabras,

balance del flujo de masa

$$\left[\begin{array}{c}\textit{velocidad de variación}\\ \text{de la masa contenida}\\ \text{en el volumen de control}\\ \textit{en el instante } t\end{array}\right] = \left[\begin{array}{c}\textit{flujo másico} \text{ total}\\ \text{que entra al}\\ \text{volumen de control}\\ \textit{en el instante } t\end{array}\right] - \left[\begin{array}{c}\textit{flujo másico} \text{ total}\\ \text{que sale del}\\ \text{volumen de control}\\ \text{en el instante } t\end{array}\right]$$

En el SI todos los términos de la Ec. 4.6 se expresan en kg/s. Las correspondientes unidades inglesas son lb/s.

La siguiente ecuación contabiliza el cambio de masa contenida en un volumen de control con varias entradas y salidas a lo largo de un intervalo de tiempo

$$\Delta m_{vc} = \sum_e m_e - \sum_s m_s \tag{4.7}$$

donde m_e y m_s denotan, respectivamente, la cantidad de masa que entra por e y sale por s durante dicho intervalo de tiempo. La Ec. 4.7 puede obtenerse integrando cada uno de los términos de la Ec. 4.6 sobre un intervalo de tiempo.

4.1.2 FORMAS DEL BALANCE DE MASA

La forma del balance de masa que expresa la Ec. 4.6 es importante para el análisis de volúmenes de control. En muchos casos, sin embargo, resulta conveniente expresar el balance de masa en términos adecuados a objetivos específicos. En esta sección consideraremos algunas formas alternativas.

FORMA INTEGRADA

Consideraremos en primer lugar el balance de masa expresado en términos de las propiedades locales. La masa total contenida en el volumen de control en el instante t se relaciona con la densidad local como sigue:

$$m_{vc}(t) = \int_V \rho \, dV \tag{4.8}$$

donde la integración es sobre todo el volumen en el tiempo t. También pueden desarrollarse expresiones que relacionen los flujos de masa con las propiedades de la materia que atraviesa la frontera y con las áreas a través de las cuales la masa entra y sale del volumen de control. Esto se considera a continuación.

Una expresión para los flujos de masa $\dot{m}$ que están entrando o saliendo del volumen de control puede obtenerse, en términos de las propiedades locales, tomando en consideración la pequeña cantidad de materia que fluye con velocidad C a través del diferencial de área dA en un intervalo de tiempo Δt, como muestra la Fig. 4.2. Como la parte de la frontera del volumen de control a través de la cual fluye la masa no se encuentra necesariamente en reposo, debe entenderse que la velocidad mostrada en la figura es una velocidad *relativa* a la superficie dA. La velocidad puede expresarse en sus componentes normal y tangencial al plano que contiene a dA. En el desarrollo siguiente, C_n denota la componente de la velocidad relativa normal a dA en la dirección del flujo.

El *volumen* de materia que atraviesa dA durante el intervalo de tiempo Δt mostrado en la Fig. 4.2, es un cilindro oblicuo con un volumen igual al producto del área de su base dA y su altura $C_n \Delta t$. Multiplicando éste por la densidad ρ se obtiene la cantidad de masa que cruza dA en el intervalo de tiempo Δt

$$\left[\begin{array}{l}\text{cantidad de masa que atraviesa } dA \\ \text{durante el intervalo de tiempo } \Delta t\end{array}\right] = \rho(C_n \Delta t)\, dA$$

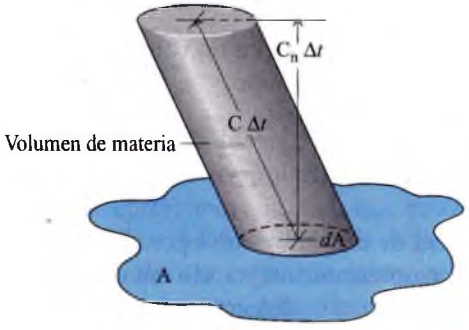


Figura 4.2 Esquema utilizado para obtener una expresión para el flujo de masa en términos de las propiedades locales del fluido.

Dividiendo ambos miembros de la ecuación por Δt y tomando el límite cuando Δt tiende a cero, se obtiene el flujo instantáneo de masa que cruza el elemento diferencial de área

$$\left[\begin{array}{c}\text{flujo instántaneo de masa} \\ \text{que atraviesa } dA\end{array}\right] = \rho C_n \, dA$$

Integrando esta ecuación sobre toda el área A atravesada se obtiene el flujo de masa

$$\dot{m} = \int_A \rho C_n \, dA \tag{4.9}$$

La Ec. 4.9 puede aplicarse a todas las entradas y salidas para contabilizar los flujos de masa que entran y salen del volumen de control.

A partir de las Ecs. 4.8 y 4.9, el balance de materia dado por la Ec. 4.6 puede escribirse como

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho \, dV = \sum_e \left(\int_A \rho C_n \, dA\right)_e - \sum_s \left(\int_A \rho C_n \, dA\right)_s \tag{4.10}$$

donde las integrales de superficie se calculan sobre las áreas atravesadas por los flujos de masa que entran y salen, respectivamente. En esta ecuación aparece el producto ρC_n, conocido como ***flujo de masa***, que expresa el flujo másico con respecto al tiempo por unidad de área. La evaluación de los términos del segundo miembro de la Ec. 4.10 requiere información acerca de la variación del flujo de masa sobre las áreas atravesadas. La formulación del principio de conservación de la masa expresada por la Ec. 4.10 se considera con mayor detalle en Mecánica de fluidos. En Termodinámica se emplean frecuentemente otras formas más simples que se describen a continuación.

flujo de masa

FLUJO UNIDIMENSIONAL

Se dice que un flujo de materia, que entra o sale de un volumen de control, es un ***flujo unidimensional*** cuando satisface las siguientes condiciones: (1) El flujo es normal a las áreas de la frontera por donde entra o abandona el volumen de control. (2) *Todas* las propiedades intensivas, incluidas la velocidad y densidad, son *uniformes con la posición* (en valores medios globales) sobre cada área de entrada o salida atravesada por el flujo. En los análisis posteriores se supondrá tácitamente que la frontera del volumen de control puede seleccionarse de modo que dichas idealizaciones estén justificadas.

flujo unidimensional

CRITERIO METODOLÓGICO

Cuando el flujo es unidimensional, la Ec. 4.9 para el flujo de masa resulta

$$\dot{m} = \rho AC \qquad \text{(flujo unidimensional)} \tag{4.11a}$$

o en términos del volumen específico

$$\dot{m} = \frac{AC}{v} \qquad \text{(flujo unidimensional)} \tag{4.11b}$$

donde el símbolo C denota ahora el valor medio que representa a la velocidad del flujo gaseoso o líquido en la entrada o salida consideradas. El producto AC en esta expresión se

flujo volumétrico o caudal

denominará ***flujo volumétrico o caudal*** en las discusiones subsiguientes. El flujo volumétrico se expresará en unidades de m^3/s o ft^3/s.

Sustituyendo la Ec. 4.11b en la Ec. 4.6 resulta la siguiente expresión del principio de conservación de la materia, válida únicamente para el caso de flujo unidimensional en todas las entradas y salidas

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = \sum_e \frac{A_e C_e}{v_e} - \sum_s \frac{A_s C_s}{v_s} \qquad \text{(flujo unidimensional)} \qquad (4.12)$$

Nótese que la Ec. 4.12 incorpora sumatorios sobre las entradas y salidas del volumen de control. Cada término individual de estos sumatorios se aplicará a una entrada o salida particular. De acuerdo con ello, el área, la velocidad y el volumen específico que aparecen en dicho término se referirán únicamente a la correspondiente entrada o salida.

SISTEMA EN ESTADO ESTACIONARIO

estado estacionario

En ingeniería muchos sistemas pueden idealizarse como si se encontraran en ***estado estacionario***, significando esto que *todas* las propiedades son invariables en el tiempo. Para un volumen de control en situación estacionaria la identidad de la materia que contiene cambia continuamente, pero la cantidad total presente en cualquier instante es constante, entonces $dm_{vc}/dt = 0$ y la Ec. 4.6 se reduce a

$$\sum_e \dot{m}_e = \sum_s \dot{m}_s$$

Esto es, los flujos totales de materia entrante y saliente son iguales.

La igualdad de los flujos totales de masa entrante y saliente no significa necesariamente que el volumen de control se encuentra en estado estacionario, pues si bien la cantidad total de masa contenida en el volumen de control en todo instante será constante, otras propiedades como la temperatura o la presión podrían variar con el tiempo. Cuando el volumen de control está en estado estacionario, *toda* propiedad es independiente del tiempo. Nótese que las hipótesis de estado estacionario y flujo unidimensional son idealizaciones independientes. Una no implica necesariamente la otra.

El siguiente ejemplo ilustra una aplicación del balance de masa a un volumen de control en estado estacionario. El volumen de control tiene dos entradas y una salida.

Ejemplo 4.1

PROBLEMA CALENTADOR DEL AGUA DE ALIMENTACIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO

Un calentador del agua de alimentación que funciona en estado estacionario tiene dos entradas y una salida. En la entrada 1, el vapor de agua entra a $p_1 = 7$ bar, $T_1 = 200°C$ con un flujo másico de 40 kg/s. En la entrada 2, el agua líquida a $p_2 = 7$ bar, $T_2 = 40°C$ penetra a través de una superficie $A_2 = 25$ cm^2. En la salida 3 se tiene un flujo volumétrico de 0,06 m^3/s de líquido saturado a 7 bar. Determínese los flujos másicos de la entrada 2 y de la salida, en kg/s, y la velocidad en la entrada 2, en m/s.

SOLUCIÓN

Conocido: Una corriente de vapor de agua se mezcla con otra de líquido para producir una corriente de líquido saturado a la salida. Los estados de las entradas y salidas están especificados. Los flujos másicos del vapor que entra y el flujo volumétrico del agua que sale son datos conocidos.

Se debe hallar: El flujo másico en la entrada 2 y en la salida, y la velocidad C_2.

Datos conocidos y diagramas:

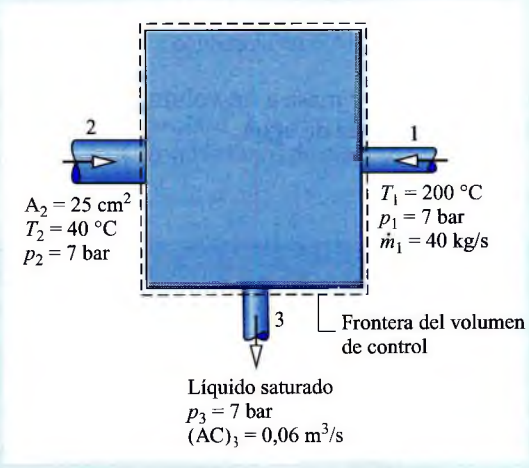


Figura E.4.1

Consideraciones e hipótesis:

El volumen de control analizado, que se muestra en la figura, se encuentra en estado estacionario.

Análisis: Las relaciones principales que deberán emplearse son el balance de materia (Ec. 4.6) y la expresión $\dot{m} = AC/v$ (Ec. 4.11b). En situación estacionaria el balance de materia resulta

$$\cancel{\frac{dm_{vc}}{dt}}^{\,0} = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 - \dot{m}_3$$

Despejando $\dot{m}_2$,

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_3 - \dot{m}_1$$

El flujo másico $\dot{m}_1$ es conocido. El flujo másico a la salida puede calcularse a partir del flujo volumétrico

$$\dot{m}_3 = \frac{(AC)_3}{v_3}$$

donde v_3 es el volumen específico en la salida. Al escribir esta ecuación se está considerando la hipótesis de flujo unidimensional. A partir de la Tabla A-3, $v_3 = 1{,}108 \times 10^{-3} m^3/kg$. En consecuencia

$$\dot{m}_3 = \frac{0{,}06\ m^3/s}{(1{,}108 \times 10^{-3} m^3/kg)} = 54{,}15\ kg/s$$

El flujo másico en la entrada 2 es por tanto

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_3 - \dot{m}_1 = 54{,}15 - 40 = 14{,}15\ kg/s$$

Para el flujo unidimensional en 2, $\dot{m}_2 = A_2 C_2 / v_2$, entonces

$$C_2 = \dot{m}_2 v_2 / A_2$$

El estado 2 es de líquido comprimido. El volumen específico en este estado puede aproximarse por $v_2 \approx v_f(T_2)$ (Ec. 3.11). A partir de la Tabla A–2, a 40°C, $v_2 = 1{,}0078\ \text{cm}^3/\text{g}$. Así

$$C_2 = \frac{(14{,}15\ \text{kg/s})(1{,}0078 \times 10^{-3}(\text{m}^3/\text{kg}))}{25\,\text{cm}^2}\left|\frac{10^4\,\text{cm}^2}{1\,\text{m}^2}\right| = 5{,}7\ \text{m/s}$$

1 En estado estacionario el flujo másico a la salida es igual a la suma de los flujos másicos en las entradas. Se deja como ejercicio el demostrar que el flujo volumétrico a la salida no es igual a la suma de los flujos volumétricos en las entradas.

El ejemplo 4.2 ilustra una aplicación del balance de masa a un volumen de control no estacionario o *transitorio*. En este caso, un bidón se llena de agua.

Ejemplo 4.2

PROBLEMA LLENADO DE UN BIDÓN CON AGUA

Un flujo de agua constante de 30 lb/s entra a un bidón por su parte superior. El agua sale por un conducto junto a la base del bidón mediante un flujo proporcional a la altura del líquido en el interior: $\dot{m}_s = 9L$, donde L es la altura instantánea del líquido expresada en pies (ft). El área de la base es de 3 ft^2, y la densidad del agua es de 62,4 lb/ ft^3. Si el bidón está inicialmente vacío, represéntese gráficamente la variación de la altura del agua con respecto al tiempo y coméntese el resultado.

SOLUCIÓN

Conocido: El agua entra y sale en un bidón inicialmente vacío. El flujo de masa es constante a la entrada. A la salida, el flujo de masa es proporcional a la altura del líquido en el bidón.

Se debe hallar: La representación gráfica de la variación en la altura del líquido con respecto al tiempo y comentarlo.

Datos conocidos y diagramas:

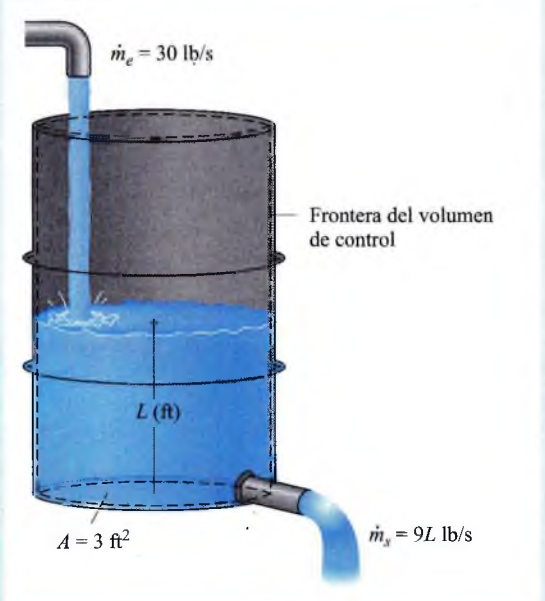


Figura E.4.2

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control queda definido mediante la línea discontinua en el diagrama adjunto.
2. La densidad del agua es constante.

Análisis: Para la entrada y salida del volumen de control la Ec. 4.6 se reduce a

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s$$

La masa de agua contenida en el bidón en el instante t viene dada por

$$m_{vc}(t) = \rho A L(t)$$

donde ρ es la densidad, A es el área de la base y $L(t)$ es la altura instantánea del líquido. Sustituyendo esto en el balance de masa junto con los flujos de masa dados

$$\frac{d(\rho A L)}{dt} = 30 - 9L$$

Puesto que la densidad y el área son constantes, esta ecuación se puede escribir como

$$\frac{dL}{dt} + \left(\frac{9}{\rho A}\right)L = \frac{30}{\rho A}$$

que es una ecuación diferencial de primer orden con coeficientes constantes. La solución es

$$L = 3{,}33 + C\exp\left(-\frac{9t}{\rho A}\right)$$

donde C es una constante de integración. La solución se puede comprobar sustituyéndola en la ecuación diferencial.

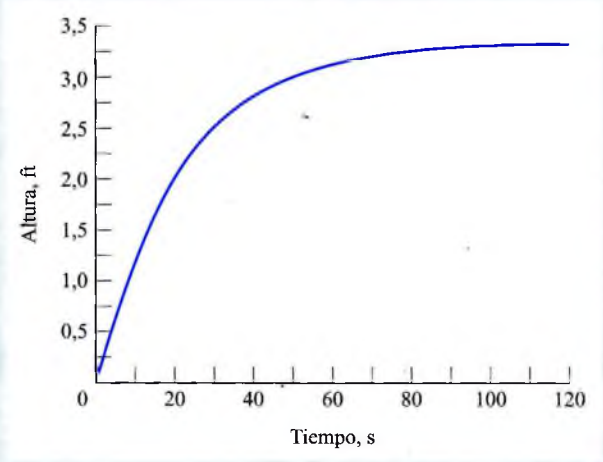
Para calcular C usaremos la condición inicial de que para $t = 0$, $L = 0$. Así, $C = -3{,}33$, y la solución se puede escribir como

$$L = 3{,}33\,[1 - \exp(-9t/\rho A)]$$

Sustituyendo los datos $\rho = 62{,}4$ lb/ft^3 y A = 3 ft^2 resulta

$$L = 3{,}33\,[1 - \exp(-0{,}048t)]$$

La solución se puede representar gráficamente, a mano o mediante un programa informático adecuado. El resultado es



A partir de la gráfica vemos que inicialmente la altura del líquido crece rápidamente. Después de unos 100 segundos, la altura permanece prácticamente constante a lo largo del tiempo. En este momento el flujo de agua que entra en el bidón es aproximadamente igual al flujo de agua que sale. Según vemos en la gráfica, el valor límite de L es 3,33 ft, lo que puede comprobarse también calculando la solución analítica cuando $t \to \infty$.

---

1 Alternativamente, esta ecuación diferencial puede resolverse utilizando un programa informático apropiado.

4.2 CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA PARA UN VOLUMEN DE CONTROL

En esta sección se obtiene el balance de energía para volúmenes de control de forma paralela a la seguida en la Sec. 4.1 para el balance de materia.

4.2.1 DESARROLLO DEL BALANCE DE ENERGÍA PARA UN VOLUMEN DE CONTROL

El principio de conservación de la energía para un volumen de control puede introducirse usando la Fig. 4.3. En ella se muestra un sistema constituido por una cantidad prefijada de materia m que ocupa un espacio en el instante t y otro diferente en un instante de tiempo posterior $t + \Delta t$. En el instante t, la energía del sistema bajo consideración es

$$E(t) = E_{vc}(t) + m_e\left(u_e + \frac{C_e^2}{2} + gz_e\right) \tag{4.13}$$

donde $E_{vc}(t)$ es la suma de las energías interna, cinética y potencial de la masa contenida por el volumen de control en el tiempo t. El segundo término del segundo miembro de la

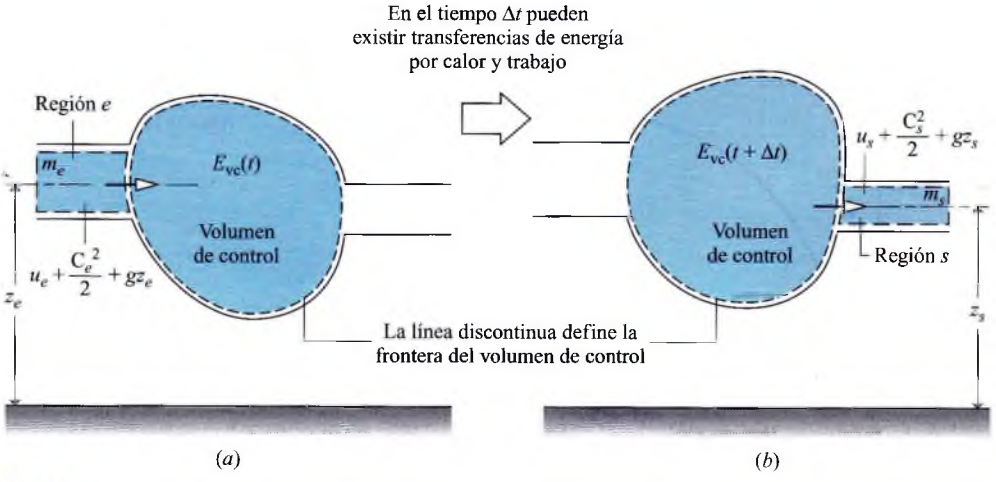


Figura 4.3 Esquema empleado para calcular el balance de energía para un volumen de control. (*a*) Instante t. (*b*) Instante $t + \Delta t$.

Ec. 4.13 contabiliza la energía asociada con la masa m_e contenida en la región e adyacente al volumen de control. La energía específica de la masa m_e es $(u_e + C_e^2/2 + gz_e)$. Vamos a estudiar la cantidad de materia prefijada m según pasa el tiempo.

En el intervalo de tiempo Δt toda la masa de la región e cruza la frontera del volumen de control mientras una cierta cantidad de masa m_s inicialmente presente en el volumen de control lo abandona para rellenar la región s, tal como muestra la Fig. 4.3*b*. Durante este intervalo pueden desarrollarse transferencias de energía al sistema en estudio (o desde él), en forma de calor y/o trabajo. En el instante $t + \Delta t$, la energía del sistema es

$$E(t + \Delta t) = E_{vc}(t + \Delta t) + m_s\left(u_s + \frac{C_s^2}{2} + gz_s\right) \tag{4.14}$$

Obsérvese que la masa y la energía contenidas en el volumen de control pueden haber cambiado en el intervalo de tiempo considerado. De este modo las masas m_e y m_s no son necesariamente iguales, ni tampoco lo son sus energías específicas. Sin embargo, al escribir las Ecs. 4.13 y 4.14, las propiedades intensivas de las masas m_e y m_s se han supuesto uniformes.

Aunque la masa total m bajo consideración ocupa diferentes regiones del espacio en tiempos distintos, se trata de la misma cantidad de materia. En consecuencia, puede aplicarse el balance de energía para un *sistema cerrado*

$$E(t + \Delta t) - E(t) = Q - W \tag{4.15}$$

Introduciendo en ésta las Ecs. 4.13 y 4.14

$$\left[E_{vc}(t + \Delta t) + m_s\left(u_s + \frac{C_s^2}{2} + gz_s\right)\right] - \left[E_{vc}(t) + m_e\left(u_e + \frac{C_e^2}{2} + gz_e\right)\right] = Q - W$$

La reorganización de esta ecuación da

$$E_{vc}(t + \Delta t) - E_{vc}(t) = Q - W + m_e\left(u_e + \frac{C_e^2}{2} + gz_e\right) - m_s\left(u_s + \frac{C_s^2}{2} + gz_s\right) \tag{4.16}$$

BALANCE POR UNIDAD DE TIEMPO

La ecuación del balance de energía para volúmenes de control puede obtenerse aplicando un procedimiento de aproximación al límite análogo al empleado en la Sec. 4.1 para obtener el balance de materia. Primero se divide cada término de la Ec. 4.16 por el intervalo de tiempo Δt

$$\frac{E_{vc}(t + \Delta t) - E_{vc}(t)}{\Delta t} = \frac{Q}{\Delta t} - \frac{W}{\Delta t} + \frac{m_e\left(u_e + \frac{C_e^2}{2} + gz_e\right)}{\Delta t} - \frac{m_s\left(u_s + \frac{C_s^2}{2} + gz_s\right)}{\Delta t} \tag{4.17}$$

Luego se considera el límite de cada término cuando Δt tiende a cero.

En el límite, cuando Δt tiende a cero, el primer miembro de la Ec. 4.17 se transforma en

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{E_{vc}(t + \Delta t) - E_{vc}(t)}{\Delta t} = \frac{dE_{vc}}{dt}$$

donde dE_{vc}/dt es la velocidad instantánea con que varía la energía contenida en el volumen de control.

Considérese a continuación el término correspondiente a la transferencia de calor. Conforme Δt se aproxima a cero, las fronteras del sistema y del volumen de control tienden a coincidir; por tanto, el calor transferido al sistema es también el calor transferido al volumen de control. En el límite

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{Q}{\Delta t} = \dot{Q}$$

Igual razonamiento sirve para el término del trabajo

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{W}{\Delta t} = \dot{W}$$

En estas expresiones $\dot{Q}$ y $\dot{W}$ son los flujos de energía transferida mediante calor y trabajo, respectivamente, que cruzan la frontera del volumen de control en el instante t.

Finalmente, en el límite, cuando Δt se aproxima a cero, los términos restantes de la Ec. 4.17 se transforman, respectivamente, en

$$\lim_{\Delta t \to 0} \left[\frac{m_e(u_e + C_e^2/2 + gz_e)}{\Delta t} \right] = \dot{m}_e \left(u_e + \frac{C_e^2}{2} + gz_e \right)$$

$$\lim_{\Delta t \to 0} \left[\frac{m_s(u_s + C_s^2/2 + gz_s)}{\Delta t} \right] = \dot{m}_s \left(u_s + \frac{C_s^2}{2} + gz_s \right)$$

donde $\dot{m}_e$ y $\dot{m}_s$ son los flujos de masa. Los términos $(u_e + C_e^2/2 + gz_e)$ y $(u_s + C_s^2/2 + gz_s)$ son las energías específicas de la materia fluyente evaluadas a la entrada y salida del volumen de control. Recuérdese que originalmente hemos supuesto propiedades intensivas uniformes para cada una de las masas m_e y m_s, que atraviesan la frontera del volumen de control. En consecuencia, en el paso a los límites anteriores, esto equivale a suponer flujo unidimensional a través de las áreas de entrada y salida.

En resumen, la ecuación del balance de energía para el volumen de control de la Fig. 4.3 es

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \dot{m}_e \left(u_e + \frac{C_e^2}{2} + gz_e \right) - \dot{m}_s \left(u_s + \frac{C_s^2}{2} + gz_s \right) \tag{4.18}$$

La Ec. 4.18 muestra que, además del calor y del trabajo, existe otra forma en que la energía puede transferirse a través de la frontera de un volumen de control: mediante la energía que acompaña a la masa que entra o sale del mismo. Estos términos de transferencia de energía tienen la forma $\dot{m}(u + C^2/2 + gz)$ cuando se supone que el flujo es unidimensional. Si no existe transferencia de masa en el volumen de control, los dos últimos términos de la Ec. 4.18 desaparecen y la ecuación se reduce al balance de energía para un sistema cerrado.

EVALUACIÓN DEL TRABAJO PARA UN VOLUMEN DE CONTROL

A continuación pondremos la Ec. 4.18 en una forma alternativa más conveniente para las aplicaciones prácticas. Para ello modificaremos el término de trabajo $\dot{W}$, que representa la transferencia neta de energía en forma de trabajo a través de *todas* las partes de la frontera del volumen de control.

Como el volumen de control siempre intercambia trabajo a través de las partes de su frontera atravesadas por flujos de materia, resulta conveniente separar el término de trabajo $\dot{W}$ en *dos contribuciones*. Una corresponde al trabajo asociado con la presión del fluido cuya masa se introduce en las entradas y se evacúa en las salidas. La otra contribución, denominada $\dot{W}_{vc}$, incluye *todos los otros* efectos del trabajo, como los asociados con ejes rotativos, desplazamiento de la frontera, efectos eléctricos, magnéticos y de tensión superficial.

Considérese el trabajo a la salida s asociado con la presión de la materia fluyente. Recuérdese de la Sec. 2.2.1 que la velocidad de transferencia de energía mediante trabajo puede expresarse como el producto de una fuerza por la velocidad en el punto de aplicación de la fuerza. De acuerdo con esto, la velocidad a la que la fuerza normal (normal a la superficie de salida en la dirección del flujo) debida a la presión realiza trabajo en la salida, es el producto de la fuerza normal, $p_s A_s$, por la velocidad del flujo, C_s. Esto es

$$\left[\begin{array}{c}\text{velocidad de transferencia de energía}\\ \text{por trabajo } \textit{desde} \text{ el volumen}\\ \text{de control en la salida } s\end{array}\right] = (p_s A_s) C_s \tag{4.19}$$

donde p_s es la presión, A_s es el área y C_s es la velocidad en la salida s, respectivamente. Al escribir esto se está suponiendo que la presión y la velocidad son uniformes con la posición a lo largo y ancho del área en que se desarrolla el flujo. Una expresión similar puede escribirse para la velocidad de transferencia de energía recibida en forma de trabajo por el volumen de control en la entrada e.

A partir de estas consideraciones, el término de trabajo $\dot{W}$ de la ecuación del balance de energía, Ec. 4.18, puede escribirse como

$$\dot{W} = \dot{W}_{vc} + (p_s A_s) C_s - (p_e A_e) C_e \tag{4.20}$$

donde, de acuerdo con el convenio de signos establecido para el trabajo, el término de la entrada tiene signo negativo porque corresponde a trabajo realizado allí sobre el volumen de control. El signo positivo precede al término de trabajo a la salida porque en este caso la energía se transfiere al exterior desde el volumen de control. Con $AC = \dot{m}v$ (Ec. 4.11b), la expresión anterior para el trabajo puede escribirse como

$$\dot{W} = \dot{W}_{vc} + \dot{m}_s (p_s v_s) - \dot{m}_e (p_e v_e) \tag{4.21}$$

donde $\dot{m}_s$ y $\dot{m}_e$ son los flujos másicos y v_s y v_e los volúmenes específicos evaluados a la salida y a la entrada, respectivamente. En la Ec. 4.21, los términos $\dot{m}_e\ (p_e v_e)$ y $\dot{m}_s\ (p_s v_s)$ contabilizan el trabajo asociado con la presión a la entrada y a la salida, respectivamente. Normalmente reciben el nombre de ***trabajo de flujo***. El término $\dot{W}_{vc}$ engloba *todas las demás* transferencias de energía en forma de trabajo a través de la frontera del volumen de control.

trabajo de flujo

4.2.2 FORMAS DEL BALANCE DE ENERGÍA PARA UN VOLUMEN DE CONTROL

Sustituyendo la Ec. 4.21 en la Ec. 4.18 y reuniendo todos los términos referidos a la entrada y a la salida en expresiones separadas, resulta la siguiente forma del balance de energía para un volumen de control:

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \dot{m}_e\left(u_e + p_e v_e + \frac{C_e^2}{2} + gz_e\right) - \dot{m}_s\left(u_s + p_s v_s + \frac{C_s^2}{2} + gz_s\right) \tag{4.22}$$

Se ha añadido el subíndice "vc" a $\dot{Q}$ para resaltar que éste coincide con la velocidad de transferencia de calor a través de la frontera (superficie de control) del *volumen de control.*

Los dos últimos términos de la Ec. 4.22 pueden reescribirse usando la entalpía específica h introducida en la Sec. 3.3.2. Con $h = u + pv$, el balance de energía se transforma en

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \dot{m}_e\left(h_e + \frac{C_e^2}{2} + gz_e\right) - \dot{m}_s\left(h_s + \frac{C_s^2}{2} + gz_s\right) \tag{4.23}$$

La aparición de la suma $u + pv$ en la ecuación del balance de energía para un volumen de control es la razón fundamental para haber introducido previamente la propiedad entalpía. Es decir, solamente por *conveniencia.* La forma algebraica del balance de energía se simplifica al utilizar la entalpía y, como hemos visto, la entalpía se tabula normalmente junto con otras propiedades.

En la práctica pueden existir distintas zonas de la frontera a través de las cuales entra o sale materia. Esto puede tenerse en cuenta introduciendo sumatorios como en el balance de masa. De acuerdo con esto, el ***balance de potencia*** es

balance de potencia

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum_e \dot{m}_e\left(h_e + \frac{C_e^2}{2} + gz_e\right) - \sum_s \dot{m}_s\left(h_s + \frac{C_s^2}{2} + gz_s\right) \tag{4.24}$$

La Ec. 4.24 representa un balance *contable* de la energía de un volumen de control. Establece que el incremento o disminución de la energía dentro del volumen de control es igual a la diferencia entre la energía que entra y sale del mismo a través de su frontera. Los mecanismos de transferencia de energía son el calor y el trabajo, como para los sistemas cerrados, además de la energía que acompaña a los flujos de materia que entran o salen.

La Ec. 4.24 es la forma más general del principio de conservación de la energía para volúmenes de control empleada en este libro para la resolución de problemas. Sirve como punto de partida para la aplicación del principio de conservación de la energía en los análisis de volúmenes de control que siguen a continuación. Sin embargo, al igual que con el balance de materia, el balance de energía puede expresarse en función de las propiedades locales para obtener formulaciones de aplicación más general. Para ello, el término $E_{vc}(t)$, que representa la energía total contenida en el volumen de control en el instante t, debe escribirse como una integral de volumen

$$E_{vc}(t) = \int_V \rho e\, dV = \int_V \rho\left(u + \frac{C^2}{2} + gz\right) dV \tag{4.25}$$

De manera similar, los términos que contabilizan las transferencias de energía asociadas a los flujos de masa entrantes y salientes adoptarán la siguiente forma en la ecuación del balance de energía:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\int_V \rho e\, dV = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} &+ \sum_e \left[\int_A \left(h + \frac{C^2}{2} + gz\right)\rho C_n\, dA\right]_e \\ &- \sum_s \left[\int_A \left(h + \frac{C^2}{2} + gz\right)\rho C_n\, dA\right]_s\end{aligned} \tag{4.26}$$

Pueden obtenerse formulaciones adicionales para el balance de energía al expresar la velocidad de transferencia de calor $\dot{Q}_{vc}$ como la integral del *flujo de calor,* sobre la frontera del

volumen de control, y el trabajo $\dot{W}_{vc}$ en términos de esfuerzos normales y cortantes en las porciones móviles de la frontera.

En principio, la variación de energía en un volumen de control a lo largo de un período de tiempo puede obtenerse por integración de la ecuación en términos de potencia (variación con respecto al tiempo). Estas integraciones requerirán información sobre la dependencia, con el tiempo, de las velocidades de transferencia de trabajo y calor, de los flujos de masa existentes y, también, de los estados termodinámicos a los cuales entra y sale masa del volumen de control. En la Sec. 4.4 se presentan ejemplos de este tipo de análisis. En la Sec. 4.3 que sigue a continuación se consideran las formas del balance de energía para volúmenes de control en estado estacionario, ya que es la más frecuente en la práctica.

4.3 ANÁLISIS DE VOLÚMENES DE CONTROL EN ESTADO ESTACIONARIO

En esta sección se obtienen las formas de los balances de materia y energía para estado estacionario y se aplican a varios equipos de interés en Termodinámica técnica, incluyendo toberas, turbinas, compresores e intercambiadores de calor. Las formas obtenidas para la situación estacionaria no son aplicables en los períodos de operación de arranque y parada de dichos equipos; es decir, sólo son útiles para el análisis de los períodos de operación en estado estacionario. Esta situación resulta común en ingeniería.

4.3.1 BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA EN ESTADO ESTACIONARIO

Para un volumen de control en situación estacionaria, la condición de la masa contenida en el volumen de control y en la frontera no varía con el tiempo. Los flujos de masa y los flujos de energía transferida mediante calor y trabajo son también constantes en el tiempo. No puede producirse una acumulación de masa dentro del volumen de control, por tanto $dm_{vc}/dt = 0$ y el balance de masa, Ec. 4.6, toma la forma

$$\sum_e \dot{m}_e = \sum_s \dot{m}_s \qquad (4.27)$$

(flujo másico entrante) (flujo másico saliente)

Además, en estado estacionario $dE_{vc}/dt = 0$, y por lo que la Ec. 4.24 puede escribirse como

$$0 = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum_e \dot{m}_e\left(h_e + \frac{C_e^2}{2} + gz_e\right) - \sum_s \dot{m}_s\left(h_s + \frac{C_s^2}{2} + gz_s\right) \qquad (4.28a)$$

Alternativamente

$$\dot{Q}_{vc} + \sum_e \dot{m}_e\left(h_e + \frac{C_e^2}{2} + gz_e\right) = \dot{W}_{vc} + \sum_s \dot{m}_s\left(h_s + \frac{C_s^2}{2} + gz_s\right) \qquad (4.28b)$$

(flujo de energía entrante) (flujo de energía saliente)

La Ec. 4.27 establece que en estado estacionario se igualan las velocidades con que la masa entra y abandona el volumen de control. Igualmente, la Ec. 4.28 establece que la velocidad

total con que se transfiere energía al volumen de control es igual a la velocidad total con la que éste se desprende de ella.

Muchas aplicaciones importantes se desarrollan en volúmenes de control con situación estacionaria en los que hay entrada y salida únicas de flujos de materia. Resulta instructivo el desarrollo de los balances de materia y energía para este caso especial. El balance de materia se reducirá simplemente a $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$. Esto es, el flujo másico en la salida 2, debe ser igual al de la entrada 1. A este flujo másico común le denominaremos $\dot{m}$. A continuación, si en el balance de energía se obtiene el factor común para el flujo de masa, resulta

$$0 = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \dot{m}\left[(h_1 - h_2) + \frac{C_1^2 - C_2^2}{2} + g(z_1 - z_2)\right] \tag{4.29a}$$

O, dividiendo por el flujo másico

$$0 = \frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}} - \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} + (h_1 - h_2) + \frac{C_1^2 - C_2^2}{2} + g(z_1 - z_2) \tag{4.29b}$$

Los términos de entalpía, energía cinética y energía potencial aparecen todos ellos en las Ecs. 4.29 como *diferencias* entre sus valores a la entrada y salida. Esto indica que por las referencias utilizadas para asignar valores, las diferencias de la entalpía específica, la velocidad y la altura se anulan, a condición de que se empleen las mismas para la entrada y la salida. En la Ec. 4.29b, los cocientes $\dot{Q}_{vc}/\dot{m}$ y $\dot{W}_{vc}/\dot{m}$ son las transferencias de energía *por unidad de masa que circula a través del volumen de control.*

Las formas precedentes del balance de energía para estado estacionario relacionan únicamente las cantidades de energía transferida evaluadas en la *frontera* del volumen de control. Las propiedades relativas a la masa contenida *en* el volumen de control no son requeridas ni pueden obtenerse a partir de dichas ecuaciones. Cuando se aplica el balance de energía en cualquiera de sus formas es necesario utilizar las mismas unidades para todos los términos presentes en la ecuación. Por ejemplo, en el SI *todos y cada uno* de los términos de la Ec. 4.29b deberán expresarse en kJ/kg. En los ejemplos siguientes se pondrá un énfasis especial en la conversión apropiada de unidades.

4.3.2 MODELO PARA VOLÚMENES DE CONTROL EN ESTADO ESTACIONARIO

En esta sección, sentaremos las bases para posteriores aplicaciones mediante la consideración de un modelo para el estudio de los volúmenes de control en *estado estacionario*. En particular, en la sección 4.3.3 se verán varios ejemplos que muestran el uso de los principios de conservación de la masa y la energía junto con las relaciones entre las propiedades termodinámicas para el análisis de los volúmenes de control en estado estacionario. Estos ejemplos se han extraído de aplicaciones de interés general en el campo de la ingeniería y se han escogido para ilustrar aspectos comunes en este tipo de análisis. Antes de pasar a estudiarlos, es recomendable que se revise la metodología de resolución de problemas descrita en la sección 1.7.3. Conforme aumenta la complejidad de los problemas, el uso de una sistemática adecuada para su resolución resulta cada vez más importante.

Cuando se aplican los balances de materia y energía a un volumen de control son necesarias algunas simplificaciones para conseguir un análisis asequible. Es decir, el volumen

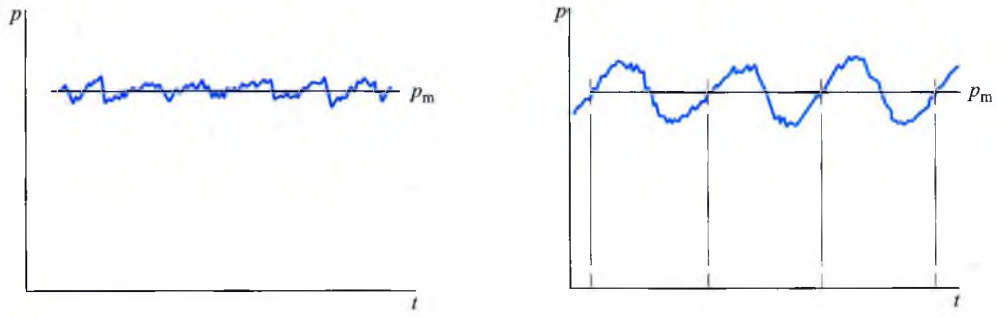


Figura 4.4 Variaciones de la presión en torno a un valor promedio. (*a*) Fluctuación. (*b*) Periódica.

de control de interés debe ser *modelado* por medio de hipótesis simplificadoras. La etapa *consciente* y *cuidadosa* de formulación del conjunto de dichas hipótesis resulta imprescindible en cualquier análisis de ingeniería. Por ello, una parte importante de esta sección está dedicada a considerar varias hipótesis que son de común aplicación cuando se emplean los principios de conservación para el estudio de los distintos tipos de dispositivos. Al estudiar los ejemplos presentados en la sección 4.3.3 es importante ser consciente del papel que juegan dichas hipótesis en la resolución de los mismos, así como en el análisis de los resultados obtenidos. En todos los casos considerados se supone que el funcionamiento es en estado estacionario. Se considera que el flujo es unidimensional en las zonas de entrada y salida de la masa en el volumen de control. También, en dichas zonas, se supone que son aplicables las condiciones de equilibrio para las relaciones entre propiedades termodinámicas.

En varios de los ejemplos que siguen, el término de transferencia de calor $\dot{Q}_{vc}$ se iguala a cero en el balance de energía por resultar muy pequeño comparado con los otros intercambios de energía que tienen lugar a través de la frontera del volumen de control. Esta hipótesis puede provenir de uno o más de los siguientes hechos: (1) La superficie externa del volumen de control está bien aislada térmicamente. (2) La superficie externa es demasiado pequeña para que exista una transferencia de calor efectiva. (3) La diferencia de temperatura entre el volumen de control y su entorno es demasiado pequeña por lo que puede ignorarse la transferencia de calor. (4) El gas o líquido pasa a través del volumen de control tan rápidamente que no existe tiempo suficiente para que ocurra una transferencia de calor significativa. El término de trabajo $\dot{W}_{vc}$ se eliminará del balance de energía cuando no existan ejes rotativos, desplazamientos de la frontera, efectos eléctricos, u otros mecanismos de transferencia de trabajo asociados al volumen de control considerado. Los términos de energía cinética y potencial de la materia que entra y sale del volumen de control pueden despreciarse cuando su variación es de pequeña magnitud frente a las otras transferencias de energía.

En la práctica, las propiedades de los volúmenes de control considerados en estado estacionario, varían a lo largo del tiempo. Sin embargo, la hipótesis de estado estacionario seguirá siendo aplicable cuando las propiedades fluctuen sólo ligeramente en torno a su valor promedio, como le ocurre a la presión en la Fig. 4.4a. También se puede aplicar la hipótesis de estado estacionario cuando se observan variaciones *periódicas* en el tiempo, como en la Fig. 4.4b. Por ejemplo, en los motores alternativos y los compresores, los flujos de entrada y salida pulsan conforme las válvulas abren y cierran. Otros parámetros también podrían variar con el tiempo. Sin embargo, la hipótesis de estado estacionario puede

aplicarse a volúmenes de control correspondientes a estos dispositivos si para cada periodo de funcionamiento sucesivo se satisfacen las siguientes condiciones: (1) No hay variación *neta* de la energía total y de la masa total dentro del volumen de control. (2) Los valores *promedio* a lo largo del tiempo de los flujos de masa, calor y trabajo y las propiedades de las sustancias que atraviesan la superficie de control, permanecen constantes.

4.3.3 EJEMPLOS

En esta sección presentamos breves discusiones y ejemplos que ilustran el análisis de varios dispositivos de interés en ingeniería, tales como toberas y difusores, turbinas, compresores y bombas, intercambiadores de calor y válvulas de estrangulación. En las discusiones se explican algunas aplicaciones típicas de cada dispositivo y las hipótesis correspondientes al modelo utilizado para el análisis termodinámico. También se considera aquí la integración de sistemas en los cuales los dispositivos se combinan para formar un sistema conjunto que responda a algún propósito particular.

TOBERAS Y DIFUSORES

tobera
difusor

Una ***tobera*** es un conducto de sección variable en el que la velocidad del gas o líquido aumenta en la dirección del flujo. En un ***difusor*** el gas o líquido se desacelera en la dirección del flujo. La Fig. 4.5 muestra una tobera, en la que el área de la sección transversal disminuye en la dirección del flujo, y un difusor, en el que las paredes del conducto divergen en la dirección del flujo. Las toberas y difusores para flujos de gas a elevada velocidad también pueden estar constituidas por una sección convergente seguida de otra divergente (Sec. 9.13).

En las toberas y difusores, el único trabajo intercambiado es el *trabajo de flujo* en las secciones donde la masa entra o sale del volumen de control. Por lo tanto, para estos dispositivos desaparece el término $\dot{W}_{vc}$ de la ecuación del balance de energía. El cambio en la energía potencial desde la entrada a la salida es despreciable en la mayor parte de los casos. En estado estacionario los balances de materia y energía se reducen, respectivamente, a

$$\frac{dm_{vc}}{dt}^{0} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

$$\frac{dE_{vc}}{dt}^{0} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc}^{0} + \dot{m}_1\left(h_1 + \frac{C_1^2}{2} + gz_1\right) - \dot{m}_2\left(h_2 + \frac{C_2^2}{2} + gz_2\right)$$

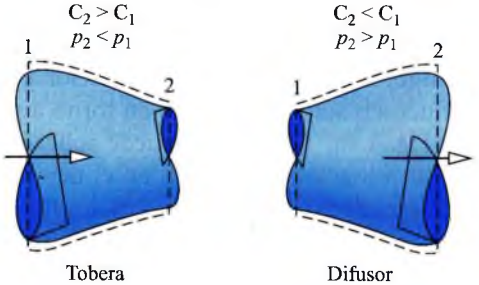


Figura 4.5 Representación de una tobera y un difusor.

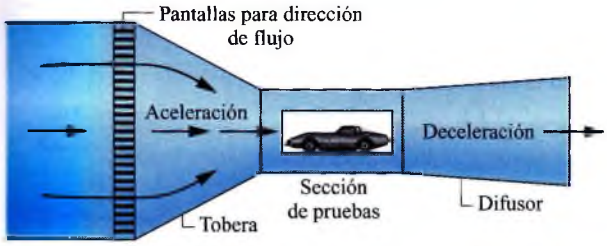


Figura 4.6 Tunel de viento.

donde 1 representa a la entrada y 2 a la salida. Combinando estas dos expresiones en una sola y despreciando la variación de energía potencial entre la entrada y la salida,

$$0 = \frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}} + (h_1 - h_2) + \left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right)$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico. El término $\dot{Q}_{vc}/\dot{m}$ que representa la transferencia de calor por unidad de masa que fluye a través de la tobera o difusor, suele ser tan pequeño, si se compara con los cambios de entalpía y energía cinética, que puede despreciarse, como se ve en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 4.3

PROBLEMA CÁLCULO DEL ÁREA DE SALIDA DE UNA TOBERA DE VAPOR

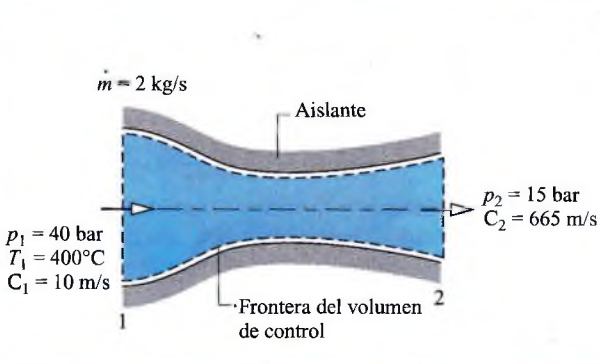
A una tobera que funciona en estado estacionario entra vapor de agua con $p_1 = 40$ bar, $T_1 = 400°C$, y una velocidad de 10 m/s. El vapor fluye a través de la tobera con una transferencia de calor despreciable y con un cambio insignificante de su energía potencial. A la salida, $p_2 = 15$ bar y la velocidad es de 665 m/s. El flujo másico es de 2 kg/s. Determínese el área de la sección de salida de la tobera, en m^2.

SOLUCIÓN

Conocido: El vapor fluye en régimen estacionario a través de una tobera. Se conocen su flujo másico y sus propiedades a la entrada y a la salida, siendo despreciables los efectos de la transferencia de calor y de energía potencial.

Se debe hallar: El área de la sección de salida.

Datos conocidos y diagramas:



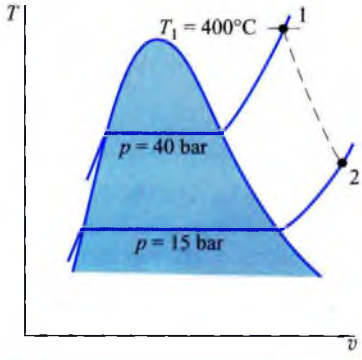


Figura E.4.3

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura se encuentra en estado estacionario.
2. La transferencia de calor es despreciable y $\dot{W}_{vc} = 0$.
3. La variación en la energía potencial desde la entrada hasta la salida puede despreciarse.

Análisis: El área de salida puede determinarse a partir del flujo másico $\dot{m}$ y la Ec. 4.11b, que puede reordenarse quedando

$$A_2 = \frac{\dot{m} v_2}{C_2}$$

Para calcular A_2 mediante esta ecuación se necesita el volumen específico v_2 a la salida. Esto requiere conocer el estado termodinámico del vapor en dicho punto.

El estado a la salida queda determinado por los valores de dos propiedades intensivas independientes. Una será la presión p_2, pues es conocida. La otra es la entalpía específica h_2, determinada a partir del balance de energía en estado estacionario:

$$0 = \cancel{\dot{Q}_{vc}}^{0} - \cancel{\dot{W}_{vc}}^{0} + \dot{m}\left(h_1 + \frac{C_1^2}{2} + gz_1\right) - \dot{m}\left(h_2 + \frac{C_2^2}{2} + gz_2\right)$$

donde $\dot{Q}_{vc}$ y $\dot{W}_{vc}$ se anulan de acuerdo con la consideración 2. La variación de energía potencial es despreciable según la consideración 3, y $\dot{m}$ puede eliminarse, resultando

$$0 = (h_1 - h_2) + \left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right)$$

Despejando h_2

$$h_2 = h_1 + \left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right)$$

A partir de la Tabla A–4, $h_1 = 3213{,}6$ kJ/kg. Las velocidades C_1 y C_2 son datos. Sustituyendo estos valores y convirtiendo las unidades del término de energía cinética a kJ/kg tenemos

2

$$h_2 = 3213{,}6 \text{ kJ/kg} + \left[\frac{(10)^2 - (665)^2}{2}\right]\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}\right)\left|\frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2}\right|\left|\frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ N} \cdot \text{m}}\right|$$

$$= 3213{,}6 - 221{,}1 = 2992{,}5 \text{ kJ/kg}$$

Finalmente, a $p_2 = 15$ bar y $h_2 = 2992{,}5$ kJ/kg, de acuerdo con la Tabla A–4, el volumen específico a la salida es $v_2 = 0{,}1627$ m³/kg. El área de salida será por tanto

3

$$A_2 = \frac{(2 \text{ kg/s})(0{,}1627 \text{ m}^3/\text{kg})}{665 \text{ m/s}} = 4{,}89 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

---

1 Aun cuando pueden aplicarse las relaciones de equilibrio entre propiedades a la entrada y a la salida del volumen de control, los estados intermedios del fluido no son necesariamente estados de equilibrio. De acuerdo con esto, la expansión a través de la tobera queda representada en el diagrama T–v mediante una línea discontinua.

2 No debe olvidarse convertir las unidades de la energía cinética específica a kJ/kg.

3 El área de la sección de entrada a la tobera puede calcularse de una forma similar, empleando $A_1 = \dot{m} v_1 / C_1$.

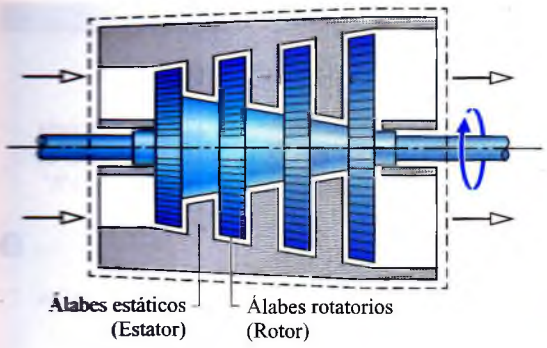


Figura 4.7 Esquema de una turbina de flujo axial.

TURBINAS

Una *turbina* es un dispositivo en el que se produce trabajo como resultado del paso de un gas o líquido a través de un sistema de álabes solidarios a un eje que puede girar libremente. En la Fig. 4.7 se muestra el esquema de una turbina de flujo axial. Las turbinas se emplean mucho en las centrales de vapor (térmicas y nucleares), en las centrales de turbina de gas y como motores de aviación (Caps. 8 y 9). En estas aplicaciones, un vapor sobrecalentado o un gas entra a la turbina y se expande hasta una presión de salida menor produciendo trabajo. La Fig 4.8 muestra una turbina hidráulica instalada en una presa. En este caso el agua, al atravesar la hélice, obliga al eje a girar y se produce trabajo.

turbina

Para una turbina en estado estacionario los balances de materia y energía pueden reducirse hasta dar la Ec. 4.29b. En muchos casos, y particularmente cuando el fluido de trabajo es un gas o vapor, el término energía potencial es despreciable. Con una elección apropiada de la frontera del volumen de control que engloba a la turbina, el cambio de energía cinética es también suficientemente pequeño como para despreciarlo. La única transferencia de calor entre la turbina y su entorno es la inevitable pérdida de calor, pero ésta es a menudo pequeña en relación con los términos de trabajo y la variación de entalpía.

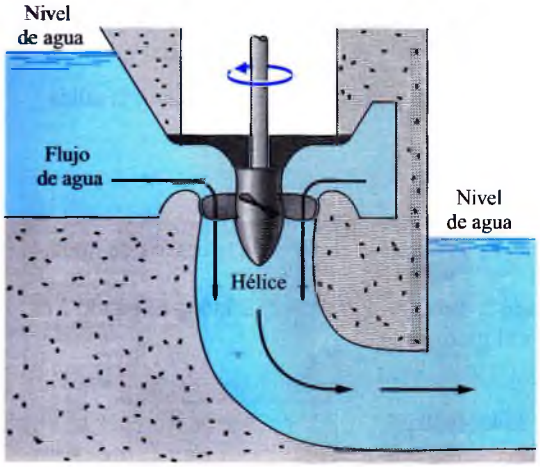


Figura 4.8 Turbina hidráulica instalada en una presa.

Ejemplo 4.4

PROBLEMA CÁLCULO DEL FLUJO DE CALOR QUE PIERDE UNA TURBINA DE VAPOR

Un flujo másico de 4600 kg/h entra a una turbina que opera en situación estacionaria. La turbina desarrolla una potencia de 1000 kW. En la entrada, la presión es 60 bar, la temperatura 400°C y la velocidad 10 m/s. A la salida la presión es 0,1 bar, el título 0,9 (90%) y la velocidad 50 m/s. Calcúlese la transferencia de calor entre la turbina y su entorno, en kW.

SOLUCIÓN

Conocido: Una turbina de vapor opera en situación estacionaria. Se conocen el flujo másico, la potencia y los estados termodinámicos del vapor a la entrada y a la salida.

Se debe hallar: La transferencia de calor por unidad de tiempo.

Datos conocidos y diagramas:

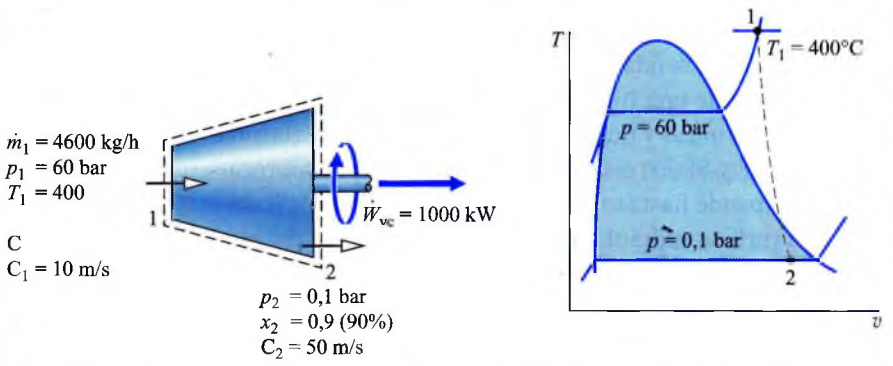


Figura E.4.4

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura está en estado estacionario.
2. La variación de la energía potencial entre la entrada y la salida es despreciable.

Análisis: Para calcular la transferencia de calor por unidad de tiempo, usaremos la expresión del balance de energía para un volumen de control en estado estacionario y un solo flujo de entrada y salida:

$$0 = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \dot{m}\left(h_1 + \frac{C_1^2}{2} + gz_1\right) - \dot{m}\left(h_2 + \frac{C_2^2}{2} + gz_2\right)$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico. Despejando $\dot{Q}_{vc}$ y despreciando la variación de energía potencial entre la entrada y la salida

$$\dot{Q}_{vc} = \dot{W}_{vc} + \dot{m}\left[(h_2 - h_1) + \left(\frac{C_2^2}{2} - \frac{C_1^2}{2}\right)\right]$$

Para comparar las magnitudes de los términos de entalpía y energía cinética y realizar la conversión necesaria de unidades, cada uno de ellos será calculado separadamente.

Primero evaluaremos *la variación de entalpía específica* $h_2 - h_1$. Utilizando la Tabla A–4, h_1 = 3177,2 kJ/kg. El estado 2 es una mezcla de líquido–vapor, por ello tomando datos de la Tabla A–3 y el título dado

$$h_2 = h_{f2} + x_2(h_{g2} - h_{f2})$$
$$= 191{,}83 + (0{,}9)(2392{,}8) = 2345{,}4 \text{kJ/kg}$$

Por tanto

$$h_2 - h_1 = 2345{,}4 - 3177{,}2 = -831{,}8 \text{ kJ/kg}$$

Consideraremos a continuación la *variación de la energía cinética específica.* A partir de los valores conocidos de las velocidades

$$\left(\frac{C_2^2 - C_1^2}{2}\right) = \left[\frac{(50)^2 - (10)^2}{2}\right]\left(\frac{m^2}{s^2}\right)\left|\frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2}\right|\left|\frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ N} \cdot \text{m}}\right| \quad (1)$$

$$= 1{,}2 \text{ kJ/kg}$$

Calculando $\dot{Q}_{vc}$ a partir de la expresión ya obtenida antes

$$\dot{Q}_{vc} = (1000 \text{ kW}) + \left(4600 \frac{\text{kg}}{\text{h}}\right)(-831{,}8 + 1{,}2)\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)\left|\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}\right|\left|\frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}}\right| \quad (2)$$

$$= -61{,}3 \text{ kW}$$

---

1 El valor de la variación de energía cinética entre la entrada y la salida es mucho menor que la variación de la entalpía específica.

2 El valor negativo de $\dot{Q}_{vc}$ indica que existe una transferencia de calor desde la turbina al entorno, lo cual era de esperar. La magnitud de $\dot{Q}_{vc}$ es pequeña comparada con la potencia desarrollada.

COMPRESORES Y BOMBAS

compresores
bombas

Los ***compresores*** son dispositivos en los que se realiza trabajo sobre el *gas* que los atraviesa con el objetivo de aumentar su presión. En las ***bombas,*** el trabajo consumido se utiliza para modificar el estado del *líquido* que circula por ellas. En la Fig. 4.9 se muestra un compresor alternativo. En la Fig. 4.10 se muestran esquemas de tres tipos diferentes de compresores rotativos: un compresor de flujo axial, un compresor centrífugo y un compresor tipo Roots.

La simplificación de los balances de masa y energía para su aplicación a compresores y bombas en estado estacionario es paralela a la realizada antes para las turbinas. En los compresores, los cambios en la energía cinética y potencial entre la entrada y la salida son a menudo pequeños en comparación con el trabajo. La transferencia de calor con el entorno es también un efecto secundario tanto en compresores como en bombas.

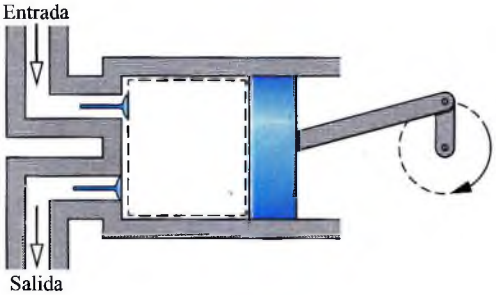


Figura 4.9 Compresor alternativo.

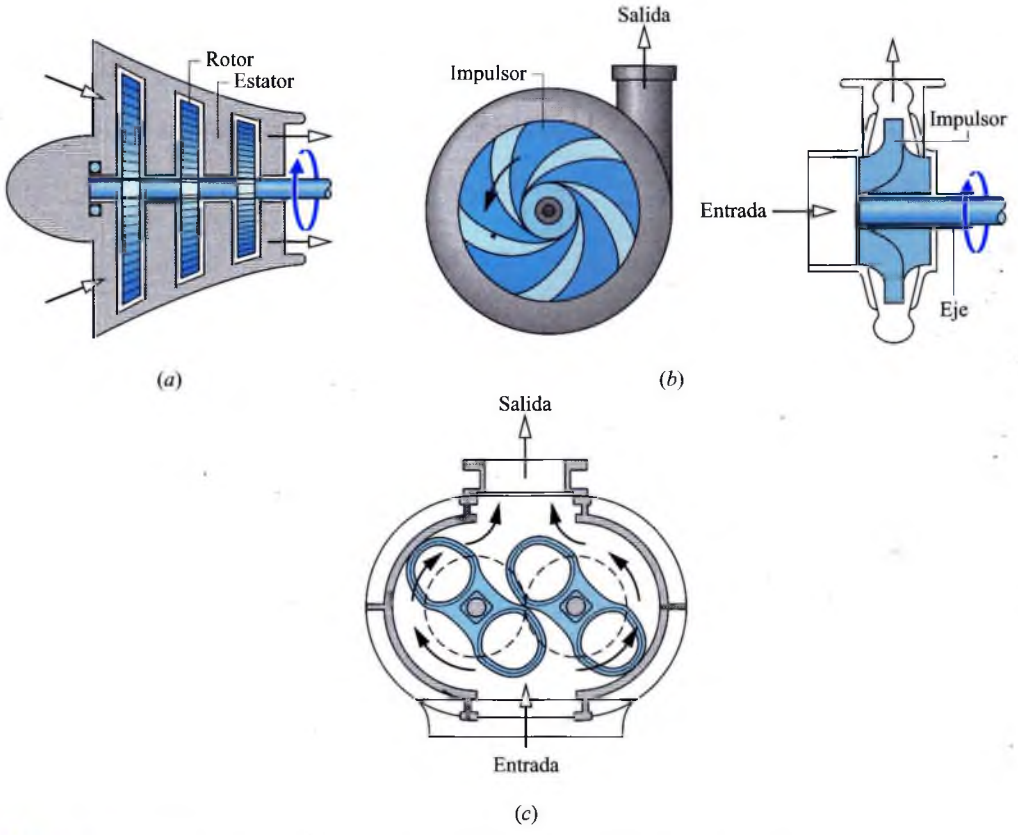


Figura 4.10 Compresores rotativos: (a) Flujo axial. (b) Centrífugo. (c) Tipo Roots.

Ejemplo 4.5

PROBLEMA CÁLCULO DE LA POTENCIA DE UN COMPRESOR

El aire entra a un compresor que opera en situación estacionaria a una presión de 1 bar, a una temperatura de 290 K y a una velocidad de 6 m/s a través de una sección de 0,1 m^2. En la salida, la presión es 7 bar, la temperatura 450 K y la velocidad 2 m/s. El calor se transfiere del compresor al entorno con una velocidad de 180 kJ/min. Empleando el modelo de gas ideal, calcúlese la potencia consumida por el compresor, en kW.

SOLUCIÓN

Conocido: Un compresor de aire funciona en situación estacionaria. Se conocen los estados termodinámicos a la entrada y la salida, así como el flujo de calor por unidad de tiempo.

Se debe hallar: La potencia requerida por el compresor.

Datos conocidos y diagramas:

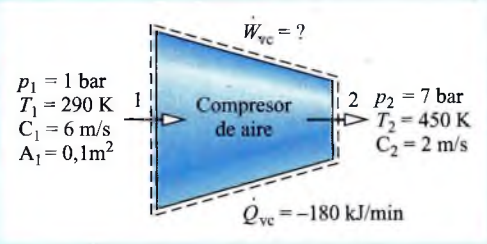


Figura E.4.5

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control de la figura se encuentra en estado estacionario.
2. Puede despreciarse la variación de energía potencial entre la entrada y la salida.
3. Se aplica el modelo de gas ideal para el aire.

Análisis: Para calcular la potencia consumida por el compresor, comenzaremos planteando el balance de energía de un volumen de control en estado estacionario con un solo flujo de entrada y salida:

$$0 = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \dot{m}\left(h_1 + \frac{C_1^2}{2} + gz_1\right) - \dot{m}\left(h_2 + \frac{C_2^2}{2} + gz_2\right)$$

Despejando

$$\dot{W}_{vc} = \dot{Q}_{vc} + \dot{m}\left[(h_1 - h_2) + \left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right)\right]$$

La variación de energía potencial se desprecia de acuerdo con la hipótesis 2.

El flujo másico puede calcularse a partir de los datos correspondientes a la entrada empleando la ecuación térmica de estado del gas ideal

$$\dot{m} = \frac{A_1 C_1}{v_1} = \frac{A_1 C_1 p_1}{(\bar{R}/M) T_1} = \frac{(0{,}1\ m^2)(6\ m/s)(10^5\ N/m^2)}{\left(\frac{8314}{28{,}97}\frac{N\cdot m}{kg\cdot K}\right)(290\ K)} = 0{,}72\ kg/s$$

Las entalpías específicas h_1 y h_2 se toman de la Tabla A–22. A 290 K, $h_1 = 290{,}16$ kJ/kg. A 450 K, $h_2 = 451{,}8$ kJ/kg. Sustituyendo estos valores en la expresión obtenida para $\dot{W}_{vc}$

$$\dot{W}_{vc} = \left(-180\ \frac{kJ}{min}\right)\left|\frac{1\ min}{60\ s}\right| + 0{,}72\ \frac{kg}{s}\left[(290{,}16 - 451{,}8)\ \frac{kJ}{kg}\right.$$

$$\left. + \left(\frac{6^2 - 2^2}{2}\right)\left(\frac{m^2}{s^2}\right)\left|\frac{1\ N}{1\ kg\cdot m/s^2}\right|\left|\frac{1\ kJ}{10^3\ N\cdot m}\right|\right]$$

$$= -3\ \frac{kJ}{s} + 0{,}72\ \frac{kg}{s}(-161{,}64 + 0{,}02)\ \frac{kJ}{kg}$$

$$= -119{,}4\ \frac{kJ}{s}\left|\frac{1\ kW}{1\ kJ/s}\right| = -119{,}4\ kW$$

---

1. Puede comprobarse la validez de aplicar el modelo de gas ideal utilizando las gráficas generalizadas de compresibilidad.
2. La contribución del término de energía cinética es despreciable en este caso. También es pequeña la transferencia de calor con relación a la potencia consumida.
3. En este ejemplo $\dot{Q}_{vc}$ y $\dot{W}_{vc}$ tienen valores negativos, indicando que el calor es cedido por el compresor y que el trabajo es realizado sobre el aire que fluye a su través. La potencia consumida es 119,4 kW.

Ejemplo 4.6

PROBLEMA LAVADO A PRESIÓN

Para limpiar la fachada de una casa con un chorro a alta presión se utiliza una máquina de lavado a presión. El agua entra a 20°C, 1 atm, con un flujo volumétrico de 0,1 l/s a través de un conducto de 2,5 cm de diámetro. El chorro de agua sale a 23°C, 1 atm, con una velocidad de 50 m/s y una elevación de 5 m. En situación estacionaria, la cantidad de calor transferido desde la unidad al entorno es el 10% de la potencia de entrada. El agua se puede considerar incompresible y $g = 9{,}8\ \text{m/s}^2$. Determínese la potencia requerida por el motor, en kW.

SOLUCIÓN

Conocido: Una máquina eléctrica de lavado funciona en estado estacionario, con condiciones a la entrada y a la salida conocidas. El valor de la transferencia de calor se conoce como un porcentaje de la potencia consumida.

Se debe hallar: La potencia requerida por la bomba.

Datos conocidos y diagramas:

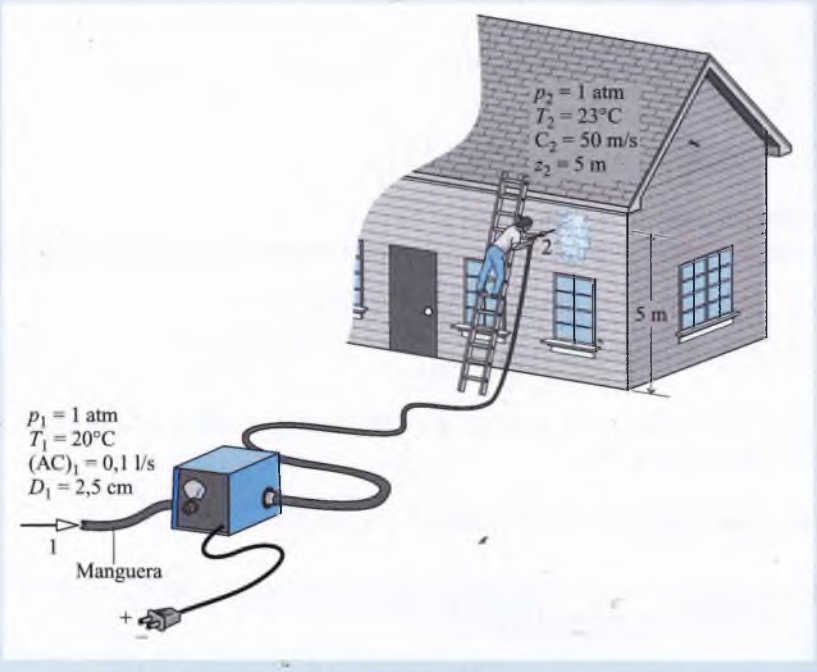


Figura E.4.6

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control que incluye la unidad eléctrica y el conducto opera en situación estacionaria.
2. El agua se considera sustancia incompresible.

Análisis: Para calcular la potencia suministrada, usaremos la expresión del balance de energía para un volumen de control en estado estacionario, con entrada y salida únicas:

$$0 = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \dot{m}\left[(h_1 - h_2) + \left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right) + g(z_1 - z_2)\right]$$

Introduciendo $\dot{Q}_{vc} = (0,1)\ \dot{W}_{vc}$ y despejando para $\dot{W}_{vc}$

$$\dot{W}_{vc} = \frac{\dot{m}}{0,9}\left[(h_1 - h_2) + \left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right) + g(z_1 - z_2)\right]$$

El flujo de masa $\dot{m}$ puede calcularse usando el flujo volumétrico dado y $v \approx v_f(20°C) = 1,0018 \times 10^{-3}$ m³/kg de la Tabla A-2 como sigue

$$\begin{aligned}\dot{m} &= (AC)_1/v \\ &= (0,1\ \text{l/s})/(1,0018 \times 10^{-3}(\text{m}^3/\text{kg}))\left|\frac{10^{-3}\ \text{m}^3}{1\ \text{l}}\right| \\ &= 0,1\ \text{kg/s}\end{aligned}$$

Dividiendo el flujo volumétrico dado a la entrada, la velocidad en dicha entrada es $C_1 = 0,2$ m/s.

El término de entalpía específica se calcula con la Ec. 3.20b con $p_1 = p_2 = 1$ atm y $c = 4,18$ kJ/kg·K según la Tabla A-19 y será

$$\begin{aligned}h_2 - h_1 &= c(T_1 - T_2) + v(\cancel{p_1 - p_2})^0 \\ &= (4,18\ \text{kJ/kg})(-3\ \text{K}) = -12,54\ \text{kJ/kg}\end{aligned}$$

Calculando el término de energía cinética específica

$$\frac{C_2^2 - C_1^2}{2} = \frac{[(0,2)^2 - (50)^2]\left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2}{2}\left|\frac{1\ \text{N}}{1\ \text{kg}\cdot\text{m/s}^2}\right|\left|\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{N}\cdot\text{m}}\right| = -1,25\ \text{kJ/kg}$$

Finalmente, el término de energía potencial es

$$g(z_1 - z_2) = (9,81\ \text{m/s}^2)(0 - 5)\ \text{m}\left|\frac{1\ \text{N}}{1\ \text{kg}\cdot\text{m/s}^2}\right|\left|\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{N}\cdot\text{m}}\right| = -0,05\ \text{kJ/kg}$$

Sustituyendo los valores correspondientes

$$\dot{W}_{vc} = \left(\frac{0,1\ \text{kg/s}}{0,9}\right)[(-12,54)\,1\,(-1,25)\,1\,(-0,05)]\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)\left|\frac{1\ \text{kW}}{1\ \text{kJ/s}}\right|$$

Así

$$\dot{W}_{vc} = -1,54\ \text{kW}$$

donde el signo menos indica que la potencia es suministrada por la máquina de lavado.

---

1. Puesto que para el funcionamiento de la máquina se consume potencia, $\dot{W}_{vc}$ es negativo según nuestro convenio de signos. El flujo de calor ya del volumen de control al entorno, por lo que $\dot{Q}_{vc}$ es negativo también. Con el valor de $\dot{W}_{vc}$ calculado resulta $\dot{Q}_{vc} = (0,1)\ \dot{W}_{vc} = -0,154$ kW.
2. La máquina de lavado produce, a la salida, un chorro de agua a alta velocidad. Comparada con ella, la velocidad a la entrada es pequeña.
3. La potencia suministrada a la máquina se transforma en el flujo de calor que la máquina emite al ambiente y en el incremento de entalpía específica, energía cinética y energía potencial del agua, al ser bombeada a través de la misma.

INTERCAMBIADORES DE CALOR

intercambiadores de calor

Los dispositivos en que se intercambia energía entre fluidos por los modos de transferencia de calor discutidos en la Sec. 2.4.2, reciben el nombre de ***intercambiadores de calor.*** Un tipo común de intercambiador es un recipiente en el cual se mezclan directamente las corrientes caliente y fría como muestra la Fig. 4.11*a*. Un calentador abierto de agua de alimentación es un ejemplo de este tipo de equipos. Otro tipo común de intercambiador es aquél en que un fluido (gas o líquido) está *separado* de otro por una pared a través de la cual la energía pasa por conducción. Estos intercambiadores, conocidos como recuperadores, pueden adoptar muchas formas diferentes. Las configuraciones en contracorriente y paralelo de un intercambiador de tubos concéntricos se muestran en las Figs. 4.11*b* y 4.11*c*, respectivamente. Otras configuraciones son la de flujos cruzados, como en los radiadores de automóvil, y la de paso múltiple en condensadores y evaporadores de carcasa y tubo. La Fig. 4.11*d* muestra un intercambiador de flujos cruzados.

El trabajo de flujo es el único que atraviesa la frontera del volumen de control que contiene el intercambiador. Por tanto, el término $\dot{W}_{vc}$ del balance de energía debe hacerse igual a cero. Aunque en un intercambiador pueden conseguirse velocidades elevadas de transferencia de energía de una corriente a otra, la transferencia de calor desde la superficie externa del intercambiador a su entorno es, a menudo, suficientemente pequeña como para poder despreciarla. Además, las variaciones de las energías cinética y potencial de los flujos entre la entrada y la salida pueden ignorarse casi siempre.

El ejemplo siguiente muestra cómo se aplican los balances de masa y energía a un condensador en estado estacionario. Los condensadores se encuentran normalmente en plantas de potencia y sistemas de refrigeración.

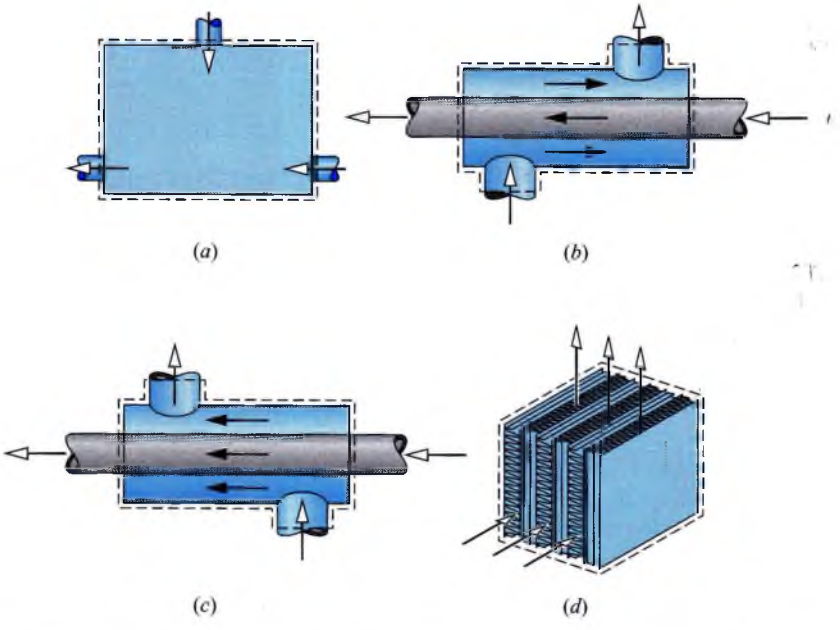


Figura 4.11 Tipos comunes de intercambiadores. (*a*) Intercambiador de mezcla. (*b*) Intercambiador de tubos concéntricos con flujos a contracorriente. (*c*) Intercambiador de tubos concéntricos con flujos en paralelo. (*d*) Intercambiador de placas con flujo cruzado.

Ejemplo 4.7

PROBLEMA CONDENSADOR DE UNA PLANTA DE POTENCIA

Al condensador de una central térmica entra vapor de agua a 0,1 bar con un título de 0,95 y el condensado sale a 0,1 bar y 45°C. El agua de refrigeración entra al condensador como una corriente separada a 20°C y sale también como líquido a 35°C sin cambio en la presión. El calor transferido al entorno del condensador y las variaciones de las energías cinética y potencial de las corrientes pueden despreciarse. Para una operación en estado estacionario, determínese

(a) la relación de caudales entre el agua de refrigeración y el vapor condensante.

(b) la velocidad de transferencia de energía desde el vapor condensante al agua de refrigeración, en kJ por kg de vapor que pasa a través del condensador.

SOLUCIÓN

Conocido: El vapor condensa, en estado estacionario, por interacción con una corriente separada de agua líquida.

Se debe hallar: La relación de flujos másicos entre el agua de refrigeración y el vapor condensante, así como la velocidad de transferencia de energía desde el vapor al agua de refrigeración.

Datos conocidos y diagramas:

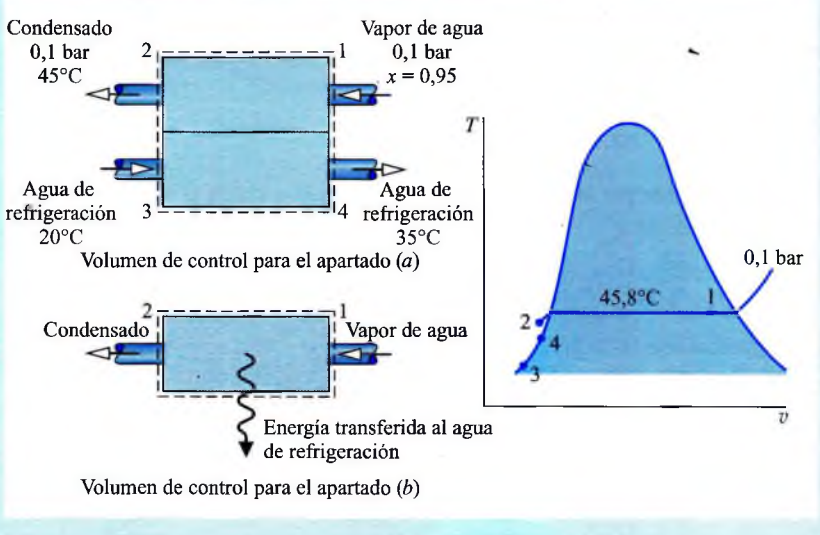


Figura E.4.7

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada uno de los dos volúmenes de control mostrados en el esquema está en estado estacionario.
2. Pueden despreciarse las variaciones de energía cinética y potencial entre la entrada y la salida en las dos corrientes separadas.
3. Se aplicará el modelo de líquido incompresible al agua de refrigeración, la cual permanece a presión constante.

Análisis: Las corrientes de vapor y agua de refrigeración no se mezclan. Por tanto, el balance de materia para cada una de ellas bajo la condición de estado estacionario se reducirá a

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad \text{y} \quad \dot{m}_3 = \dot{m}_4$$

(a) La relación entre el flujo másico de agua de refrigeración y el de vapor condensante, $\dot{m}_3/\dot{m}_1$, puede encontrarse a partir del balance de energía para un volumen de control en estado estacionario aplicado al conjunto del condensador

$$0 = \underline{\dot{Q}_{vc}} - \underline{\dot{W}_{vc}} + \dot{m}_1\left(h_1 + \underline{\frac{C_1^2}{2} + gz_1}\right) + \dot{m}_3\left(h_3 + \underline{\frac{C_3^2}{2} + gz_3}\right) - \dot{m}_2\left(h_2 + \underline{\frac{C_2^2}{2} + gz_2}\right) - \dot{m}_4\left(h_4 + \underline{\frac{C_4^2}{2} + gz_4}\right)$$

Los términos subrayados pueden anularse de acuerdo con las hipótesis 2 y 3. Con estas simplificaciones, junto con las relaciones obtenidas para los flujos másicos, el balance de energía resulta

$$0 = \dot{m}_1(h_1 - h_2) + \dot{m}_3(h_3 - h_4)$$

Resolviendo, obtenemos

$$\frac{\dot{m}_3}{\dot{m}_1} = \frac{h_1 - h_2}{h_4 - h_3}$$

La entalpía específica h_1 puede determinarse a partir del título dado y la información obtenida de la Tabla A-3. A partir de ésta, y para 0,1 bar, $h_f = 191{,}38$ kJ/kg y $h_g = 2548{,}7$ kJ/kg, por tanto

$$h_1 = 191{,}83 + 0{,}95(2584{,}7 - 191{,}83) = 2465{,}1\,\text{kJ/kg}$$

Usando la Ec. 3.14, la entalpía específica en el estado 2 viene dada por $h_2 \approx h_f(T_2) = 188{,}45$ kJ/kg. Tomando (Tabla A-19) $c = 4{,}18$ kJ/kg·K, la Ec. 3.20 nos da $h_4 - h_3 = 62{,}7$ kJ/kg. En consecuencia

$$\frac{\dot{m}_3}{\dot{m}_1} = \frac{2465{,}1 - 188{,}45}{62{,}7} = 36{,}3$$

(b) Para un volumen de control constituido únicamente por la parte del condensador que encierra al vapor, el balance de energía en estado estacionario es

$$0 = \dot{Q}_{vc} - \underline{\dot{W}_{vc}} + \dot{m}_1\left(h_1 + \underline{\frac{C_1^2}{2} + gz_1}\right) - \dot{m}_2\left(h_2 + \underline{\frac{C_2^2}{2} + gz_2}\right)$$

Los términos subrayados se anulan de acuerdo con las hipótesis 2 y 3. Combinando esta ecuación con $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$, resulta la siguiente expresión para el flujo de energía transferido desde el vapor condensante al agua de refrigeración:

$$\dot{Q}_{vc} = \dot{m}_1(h_2 - h_1)$$

Dividiendo por el flujo másico de vapor, $\dot{m}_1$, y sustituyendo valores

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}_1} = h_2 - h_1 = 188{,}45 - 2465{,}1 = -2276{,}7\,\text{kJ/kg}$$

donde el signo negativo nos ratifica que efectivamente la energía es transferida *desde* el vapor condensante *hacia* el agua de refrigeración.

---

1 Alternativamente, usando la Ec. 3.14, $h_3 \approx h_f(T_3)$ y $h_4 \approx h_f(T_4)$.

2 Dependiendo de donde se sitúe la frontera del volumen de control, se obtienen dos formulaciones distintas para el balance de energía. En el apartado (a), ambas corrientes están incluidas en el volumen de control. La transferencia de energía entre ellas ocurre internamente, no cruza la frontera del volumen de control, y por tanto el término $\dot{Q}_{vc}$ desaparece del balance de energía. Por el contrario, el término $\dot{Q}_{vc}$ debe incluirse cuando el volumen de control es el seleccionado para el apartado (b).

La excesiva temperatura en los componentes electrónicos se evita proporcionando una refrigeración adecuada, como se ve en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 4.8

PROBLEMA REFRIGERACIÓN DE LOS COMPONENTES DE UN ORDENADOR

Los componentes electrónicos de un ordenador se refrigeran mediante un flujo de aire que atraviesa un ventilador montado a la entrada del recinto electrónico. El aire entra en estado estacionario a 20°C y 1 atm. Para el control del ruido, la velocidad del aire no puede superar la velocidad de 1,3 m/s. Por control de la temperatura, la temperatura del aire a la salida no puede superar los 32°C. Los componentes electrónicos y el ventilador reciben, respectivamente, 80 W y 18 W de potencia eléctrica. Determínese el mínimo diámetro de entrada al ventilador, en cm, para el cual se cumplen los límites de la velocidad del aire a la entrada y de la temperatura del aire a la salida.

SOLUCIÓN

Conocido: Los componentes electrónicos de un ordenador se refrigeran mediante un flujo de aire que atraviesa un ventilador montado a la entrada del recinto electrónico. Se especifican las condiciones del aire a la entrada y a la salida. También se especifica la potencia requerida por los componentes electrónicos y el ventilador.

Se debe hallar: El mínimo diámetro de entrada al ventilador para las condiciones dadas.

Datos conocidos y diagramas:

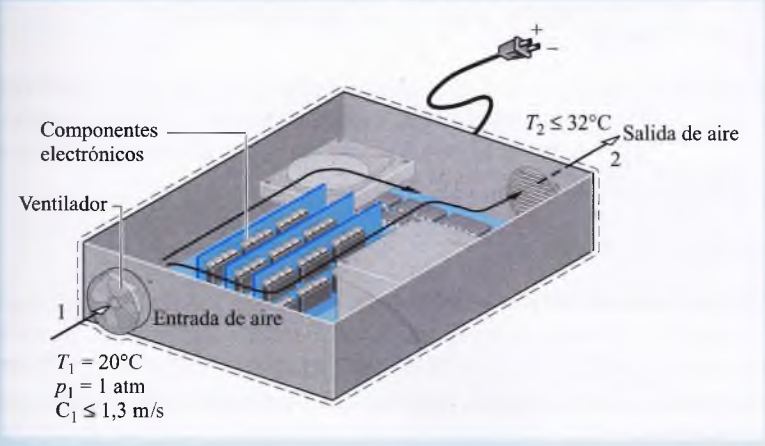


Figura E.4.8

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en el diagrama está en situación estacionaria.
2. No existe transferencia de calor apreciable desde la superficie exterior al entorno. Así, $\dot{Q}_{vc} = 0$.
3. Los cambios de energía cinética y potencial pueden despreciarse.
4. El aire se considera gas ideal con $c_p = 1{,}005$ kJ/kg·K.

Análisis: El área de entrada A_1 se puede calcular a partir del flujo de masa $\dot{m}$ y la Ec. 4.11b, la cual pude expresarse como

$$A_1 = \frac{\dot{m} v_1}{C_1}$$

A su vez, el flujo de masa se puede calcular a partir del balance de energía para estado estacionario

$$0 = \underline{\dot{Q}_{vc}} - \dot{W}_{vc} + \dot{m}\left[(h_1 - h_2) + \underline{\left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right)} + \underline{g(z_1 - z_2)}\right]$$

Los términos subrayados se anulan por las hipótesis 2 y 3, quedando

$$0 = -\dot{W}_{vc} + \dot{m}(h_1 - h_2)$$

donde $\dot{W}_{vc}$ representa la potencia eléctrica *total*, suministrada a los componentes electrónicos y el ventilador: $\dot{W}_{vc} = (-80\ \text{W}) + (-18\ \text{W}) = -98\ \text{W}$. Despejando $\dot{m}$, y usando la hipótesis 4 junto con la Ec. 3.51 para calcular $(h_1 - h_2)$

$$\dot{m} = \frac{(-\dot{W}_{vc})}{c_p(T_2 - T_1)}$$

Introduciendo este resultado en la expresión para A_1 y usando el modelo de gas ideal para calcular el volumen específico v_1

$$A_1 = \frac{1}{C_1}\left[\frac{(-\dot{W}_{vc})}{c_p(T_2 - T_1)}\right]\left(\frac{RT_1}{p_1}\right)$$

A partir de esta expresión vemos que A_1 *aumenta* cuando C_1 y /o T_2 *disminuye*. De acuerdo con esto, puesto que $C_1 \leq 1{,}3$ m/s y $T_2 \leq 305$ K (32°C), el área de entrada debe satisfacer

$$A_1 \geq \frac{1}{1{,}3\ \text{m/s}}\left[\frac{98\ \text{W}}{\left(1{,}005\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)(305 - 293)\ \text{K}}\left|\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right|\left|\frac{1\ \text{J/s}}{1\ \text{W}}\right|\right]\left(\frac{\left(\frac{8314\ \text{N}\cdot\text{m}}{28{,}97\ \text{kg}\cdot\text{K}}\right)293\ \text{K}}{1{,}01325 \times 10^5\ \text{N/m}^2}\right)$$

$$\geq 0{,}005\ \text{m}^2$$

Puesto que $A_1 = \pi D_1^2/4$

$$D_1 \geq \sqrt{\frac{(4)(0{,}005\ \text{m}^2)}{\pi}} = 0{,}09\ \text{m}\left|\frac{10^2\ \text{cm}}{1\ \text{m}}\right|$$

$$D_1 \geq 8\ \text{cm}$$

Para las condiciones especificadas, el diámetro mínimo de entrada al ventilador es de 8 cm.

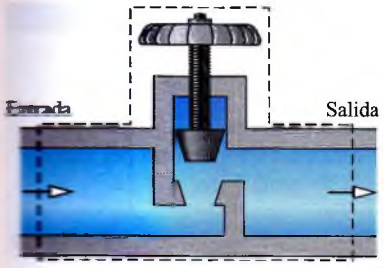
---

1 Normalmente, el aire de refrigeración entra y sale de los componentes electrónicos a velocidades bajas, por lo que los efectos en la energía cinética son insignificantes.

2 La validez del modelo de gas ideal se puede comprobar usando como referencia el diagrama de compresibilidad generalizada. Puesto que la temperatura del aire no aumenta más de 12°C, el calor específico c_p es aproximadamente constante (Tabla A-20).

DISPOSITIVOS DE ESTRANGULACIÓN

Puede conseguirse una reducción significativa de la presión de manera simple: introduciendo una resistencia en el conducto por el que fluye un gas o un líquido. Por lo común la resistencia al flujo se realiza por medio de una válvula parcialmente abierta o de un tapón poroso, como se muestra en la Fig. 4.12.



Válvula parcialmente abierta



Tapón poroso

Figura 4.12 Ejemplos de dispositivos de estrangulación.

Para un volumen de control que encierre dicho dispositivo, los balances de materia y energía en estado estacionario se reducen a

$$0 = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

$$0 = \dot{Q}_{vc} - \overset{0}{\dot{W}_{vc}} + \dot{m}_1\left(h_1 + \frac{C_1^2}{2} + gz_1\right) - \dot{m}_2\left(h_2 + \frac{C_2^2}{2} + gz_2\right)$$

Normalmente no existe una transferencia significativa de calor con el entorno, y el cambio de energía potencial entre la entrada y la salida es despreciable. Con estas idealizaciones, los balances de materia y energía pueden combinarse para dar

$$h_1 + \frac{C_1^2}{2} = h_2 + \frac{C_2^2}{2}$$

Aunque las velocidades son relativamente altas en las proximidades de la restricción, las mediciones realizadas corriente arriba y corriente abajo de la sección de área reducida mostrarán, en muchos casos, que la variación en la energía cinética específica del gas o líquido entre los puntos de medida puede ser despreciado. Con esta simplificación adicional, la última ecuación se reduce a

$$h_1 = h_2 \tag{4.30}$$

Cuando el flujo a través de una válvula u otra resistencia es idealizado de esta forma, el proceso se denomina ***proceso de estrangulación.***

proceso de estrangulación

Una aplicación del concepto de proceso de estrangulación se emplea en sistemas de refrigeración por compresión de vapor, donde se utiliza una válvula para disminuir la presión del refrigerante desde la presión a la salida del *condensador* hasta la presión menor del *evaporador*. Consideraremos esto con más detalle en el Cap. 10. El proceso de estrangulación también juega un papel en la expansión *Joule-Thomson* estudiada en el Cap. 11. Otra aplicación del proceso de estrangulación es el ***calorímetro de estrangulación,*** que es un dispositivo que sirve para determinar el título de un flujo formado por la mezcla de fases líquido–vapor. El calorímetro de estrangulación se considera en el siguiente ejemplo.

calorímetro de estrangulación

Ejemplo 4.9

PROBLEMA MEDIDA DEL TÍTULO DE VAPOR

Una línea de suministro transporta una mezcla bifásica líquido-vapor a 20 bar. Una pequeña fracción del flujo transportado se deriva a través de un calorímetro de estrangulación y se libera a la atmósfera a 1 bar. La temperatura del vapor evacuado, medida por el calorímetro, es de 120°C. Calcúlese el título del vapor en la línea de suministro.

SOLUCIÓN

Conocido: Una parte de vapor se deriva desde una línea de suministro a través de un calorímetro de estrangulación y se libera a la atmósfera.

Se debe hallar: El título del vapor en la línea de suministro.

Datos conocidos y diagramas:

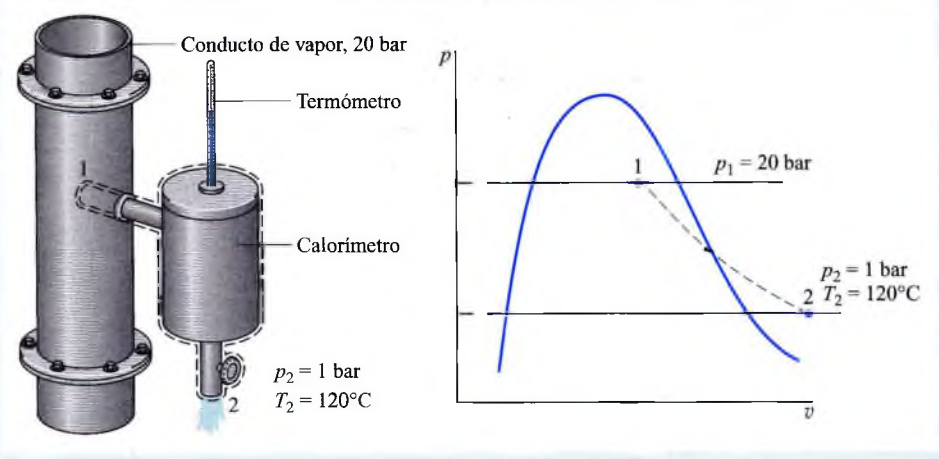


Figura E.4.9

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control definido en el diagrama por la línea a trazos está en estado estacionario.
2. El vapor derivado sufre un proceso de estrangulación.

Análisis: Para un proceso de estrangulación, los balances de masa y energía se reducen a $h_1 = h_2$, lo cual está de acuerdo con la Ec. 4.30. Así, con el estado 2 definido, se conoce el valor de la entalpía específica en la línea de suministro y el estado 1 queda definido por los valores de p_1 y h_1 conocidos.

Como se ve en el diagrama p-v, el estado 1 está en la región bifásica líquido-vapor y el estado 2 está en la región de vapor sobrecalentado. Así [1]

$$h_2 = h_1 = h_{f1} + x_1(h_{g1} - h_{f1})$$

Despejando x_1

$$x_1 = \frac{h_2 - h_{f1}}{h_{g1} - h_{f1}}$$

A partir de la Tabla A-3, a 20 bar, $h_{f1} = 908{,}79$ kJ/kg y $h_{g1} = 2799{,}5$ kJ/kg. El estado 2 es vapor sobrecalentado, por lo que (Tabla A-4) con 1 bar y 120°C se tiene $h_2 = 2716{,}6$ kJ/kg. Sustituyendo los valores en la expresión anterior, el título de vapor de la línea resulta $x_1 = 0{,}956$ (95,6%).

---

[1] Para los calorímetros de estrangulación que evacúan a la atmósfera, el título de vapor en la línea debe ser superior al 94% para asegurar que el vapor que abandona el calorímetro está sobrecalentado.

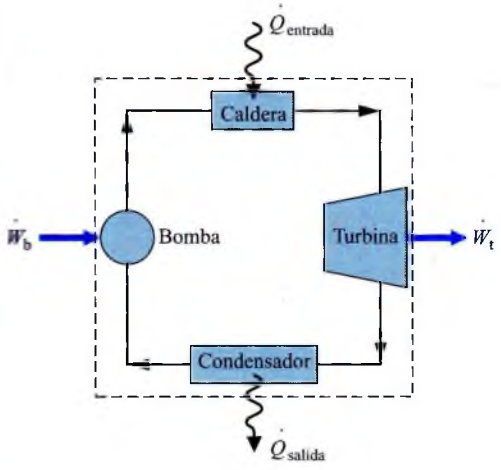


Figura 4.13 Esquema de una planta básica de potencia.

INTEGRACIÓN DE SISTEMAS

Hasta el momento hemos estudiado diversos tipos de componentes, seleccionados entre los de uso más frecuente. Estos componentes suelen encontrarse en combinación, más que por separado. Los ingenieros deben, a menudo, combinar de manera creativa diversos componentes con el fin de alcanzar algún objetivo determinado, sometidos a limitaciones tales como coste total mínimo. Esta importante actividad de la ingeniería se denomina integración de sistemas.

Muchos lectores estarán ya familiarizados con una integración de sistemas particularmente interesante: la planta de potencia básica de la Fig. 4.13. Este sistema consiste en cuatro componentes agrupados en serie, turbina-generador, condensador, bomba y caldera. Consideraremos en detalle una planta de este tipo en secciones posteriores en este libro. El ejemplo siguiente proporciona otra ilustración. Se considerarán otras muchas más en posteriores secciones y en los problemas de final de capítulo.

Ejemplo 4.10

PROBLEMA SISTEMA DE RECUPERACIÓN DE CALOR DE DESECHO

En un proceso industrial se descargan productos gaseosos de combustión a 204,5°C y 1 atm, a razón de 5663,4 m^3/min. Tal y como se ve en la Fig. E4.10, se propone un sistema para utilizar los productos de la combustión que combina un generador de vapor por recuperación de calor. En situación estacionaria, los productos de la combustión dejan el generador de vapor a 126,7°C y 1 atm, y a la vez entra en el mismo un flujo de agua de 124,75 kg/min a 2,76 bar y 38,9°C. A la salida de la turbina la presión es de 0,069 bar y el título es el 93%. El calor disipado a través de las superficies exteriores del generador de vapor y la turbina puede despreciarse, así como las variaciones de las energías cinética y potencial de los flujos circulantes. Se puede considerar aplicable el modelo de gas ideal para los productos de la combustión.

(a) Calcúlese la potencia desarrollada por la turbina, en kW.

(b) Calcúlese la temperatura a la entrada de la turbina en °C.

(c) A razón de un coste de 0,08 € por kW · h, lo cual es un coste típico de la electricidad producida, calcúlese el valor de la potencia producida para 8000 horas de funcionamiento anual, en euros/año.

SOLUCIÓN

Conocido: Se conocen los datos de operación en situación estacionaria de un sistema que combina un generador de vapor por recuperación de calor con una turbina.

Se debe hallar: La potencia desarrollada por la turbina y la temperatura de entrada a la misma. El valor anual de la potencia desarrollada.

Datos conocidos y diagramas:

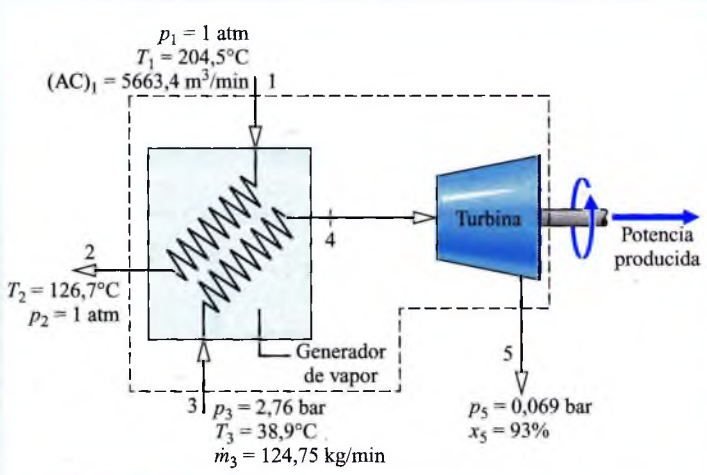


Figura E.4.10

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control definido en el diagrama por la línea a trazos se encuentra en estado estacionario.
2. No existe transferencia de calor con el entorno, y pueden ignorarse todos los términos de energía cinética y potencial.
3. El flujo de agua que atraviesa el generador de vapor no sufre caída de presión.
4. Se aplicará el modelo de gas ideal para los productos de la combustión.

Análisis:

(a) La potencia desarrollada por la turbina se determina a partir del volumen de control que incluye ambos equipos, el generador de vapor y la turbina. Puesto que los flujos de gas y agua no se mezclan, los balances de masa para ambos fluidos se reducen, respectivamente, a

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2, \qquad \dot{m}_3 = \dot{m}_5$$

El balance de energía para estado estacionario es

$$0 = \underline{\dot{Q}_{vc}} - \dot{W}_{vc} + \dot{m}_1\left(h_1 + \underline{\frac{C_1^2}{2} + gz_1}\right) + \dot{m}_3\left(h_3 + \underline{\frac{C_3^2}{2} + gz_3}\right)$$
$$- \dot{m}_2\left(h_2 + \underline{\frac{C_2^2}{2} + gz_2}\right) - \dot{m}_5\left(h_5 + \underline{\frac{C_2^2}{2} + gz_5}\right)$$

Los términos subrayados se anulan debido a la hipótesis 2. Con estas simplificaciones, junto con las anteriores relaciones para los flujos de masa, el balance de energía queda

$$\dot{W}_{vc} = \dot{m}_1(h_1 - h_2) + \dot{m}_3(h_3 - h_5)$$

El flujo de masa $\dot{m}_1$ puede calcularse con los datos de la entrada 1 y mediante la ecuación de estado para el gas ideal

$$\dot{m}_1 = \frac{(AC)_1}{v_1} = \frac{(AC)_1 p_1}{(\bar{R}/M) T_1} = \frac{(5663{,}4\ \text{m}^3/\text{min})(1{,}013\ \text{bar})}{\left(\frac{8314\ \text{N}\cdot\text{m}}{28{,}97\ \text{kg}\cdot\text{K}}\right)(477{,}6\ \text{K})} \left|\frac{10^5\ \text{N/m}^2}{1\ \text{bar}}\right|$$

$$= 4185{,}6\ \text{kg/min}$$

Las entalpías específicas h_1 y h_2 pueden hallarse en la Tabla A-22 con los correspondientes cambios de unidades: Para 477,6 K, $h_1 = 480{,}23$ kJ/kg, y para 400 K, $h_2 = 400{,}98$ kJ/kg. En el estado 3 el agua está en fase líquida. Usando la Ec. 3.14 y los datos de líquido saturado de la Tabla A-2, $h_3 \approx h_f(T_3) = 162{,}82$ kJ/kg. El estado 5 es una mezcla bifásica líquido-vapor. Con los datos de la Tabla A-3 y el título de vapor dado

$$h_5 = h_{f5} + x_5(h_{g5} - h_{f5})$$
$$= 162{,}2 + 0{,}93\ (2403{,}7) = 2403{,}2\ \text{kJ/kg}$$

Sustituyendo valores en la expresión para $\dot{W}_{vc}$

$$\dot{W}_{vc} = \left(4185{,}6\ \frac{\text{kg}}{\text{min}}\right)(480{,}23 - 400{,}98)\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$
$$+ \left(124{,}75\ \frac{\text{kg}}{\text{min}}\right)(172{,}82 - 2403{,}2)\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$
$$= 872{,}4\ \text{kW}$$

(b) Para calcular T_4, es necesario fijar el estado 4. Esto requiere los valores de dos propiedades linealmente independientes. Con la consideración 3 una de estas propiedades es la presión $p_4 = 2{,}76$ bar. La otra es la entalpía específica h_4, que se puede calcular a partir del balance de energía para un volumen de control que incluya únicamente el generador de vapor. Los balances de masa para cada uno de los dos fluidos dan $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$ y $\dot{m}_3 = \dot{m}_4$. Con estas ecuaciones y la hipótesis 2, el balance de masa para flujos estacionarios se reduce a

$$0 = \dot{m}_1(h_1 - h_2) + \dot{m}_3(h_3 - h_4)$$

Despejando h_4 obtenemos

$$h_4 = h_3 + \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_4}(h_1 - h_3)$$
$$= 162{,}82\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \left(\frac{4185{,}6\ \text{kg/min}}{124{,}75\ \text{kg/min}}\right)(480{,}23 - 400{,}98)\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$
$$= 2822{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Interpolando en la Tabla A–4 en $p_4 = 2{,}76$ bar con h_4, obtenemos $T_4 = 178{,}9$°C.

(c) Utilizando el resultado del apartado (a) junto con los datos económicos dados y los factores de conversión adecuados, el valor de la potencia desarrollada en 8000 horas de funcionamiento anual es

$$\text{Valor anual} = 872{,}4\ \text{kW} \cdot 8000\ \frac{\text{h}}{\text{año}} \cdot 0{,}08\ \frac{€}{\text{kW}\cdot\text{h}}$$

$$= 558.336\ \frac{€}{\text{año}}$$

---

1 Alternativamente, el valor de h_4 podría calcularse a partir de un volumen de control que incluyese únicamente la turbina. Su comprobación se deja como ejercicio.

2 La decisión de incorporar esta solución al problema del aprovechamiento de los gases de combustión descargados en un proceso industrial, necesariamente depende de los resultados de una evaluación económica detallada que incluyera el coste de la compra y operación del generador de vapor, turbina y equipamiento auxiliar.

4.4 ANÁLISIS DE TRANSITORIOS

transitorio

Muchos equipos experimentan períodos de funcionamiento ***transitorio*** en los cuales su estado cambia con el tiempo al igual que el de los flujos de entrada y salida. Ejemplos de este tipo son los procesos de arranque y parada de turbinas, compresores y calderas. Otros ejemplos son los procesos de llenado y vaciado de depósitos, como se vio en el ejemplo 4.2 y en la discusión de la Fig. 1.3. Los flujos de transferencia de calor y trabajo, los flujos másicos y los valores de las propiedades pueden variar con el tiempo durante el período de operación transitoria. Por ello la hipótesis de estado estacionario no será apropiada para analizar este tipo de situaciones. Debe ponerse un cuidado especial al aplicar los balances de masa y energía, tal y como discutiremos a continuación.

BALANCE DE MASA

En primer lugar, expresaremos el balance de masa para el volumen de control en una forma más adecuada para el análisis transitorio. Comenzamos por la integración del balance de masa, Ec. 4.6, desde el instante inicial 0 hasta un instante final t. Es decir

$$\int_0^t \frac{dm_{vc}}{dt} = \int_0^t \left(\sum_e \dot{m}_e\right) dt - \int_0^t \left(\sum_s \dot{m}_s\right) dt$$

Esto se transforma en

$$m_{vc}(t) - m_{vc}(0) = \sum_e \underline{\left(\int_0^t \dot{m}_e\, dt\right)} - \sum_s \underline{\left(\int_0^t \dot{m}_s\, dt\right)}$$

Introduciendo los siguientes símbolos en los términos subrayados

$$m_e = \int_0^t \dot{m}_e\, dt \quad \left\{\begin{array}{l}\text{cantidad de masa}\\ \text{que entra en el volumen}\\ \text{de control a través de la entrada } e,\\ \text{desde el instante 0 hasta } t\end{array}\right.$$

$$m_s = \int_0^t \dot{m}_s\, dt \quad \left\{\begin{array}{l}\text{cantidad de masa}\\ \text{que sale del volumen}\\ \text{de control a través de la salida } s,\\ \text{desde el instante 0 hasta } t\end{array}\right.$$

el balance de masa resulta

$$m_{vc}(t) - m_{vc}(0) = \sum_e m_e - \sum_s m_s \qquad (4.31)$$

En otras palabras, la Ec. 4.31 establece que la variación de la cantidad de masa contenida en el volumen de control es igual a la diferencia entre las cantidades de masa totales que entran y salen en dicho volumen de control.

BALANCE DE ENERGÍA

A continuación, integraremos el balance de energía, Ec. 4.24, ignorando los efectos de la energía cinética y potencial. El resultado es

$$U_{vc}(t) - U_{vc}(0) = Q_{vc} - W_{vc} + \sum_i \underline{\left(\int_0^t \dot{m}_e h_e \, dt\right)} - \sum_e \underline{\left(\int_0^t \dot{m}_s h_s \, dt\right)} \tag{4.32a}$$

donde Q_{vc} representa la cantidad neta de energía transferida en forma de calor dentro del volumen de control y W_{vc} representa la cantidad neta de energía transferida en forma de trabajo, excepto el trabajo de flujo. Las integrales subrayadas en la Ec. 4.32a representan la energía entrante y saliente respectivamente.

Para el *caso especial* en que los estados a la entrada y a la salida son *constantes en el tiempo*, las respectivas entalpías específicas h_e y h_s serían constantes y los términos subrayados de la Ec. 4.32a se transforman en

$$\int_0^t \dot{m}_e h_e \, dt = h_e \int_0^t \dot{m}_e \, dt = h_e m_e$$

$$\int_0^t \dot{m}_s h_s \, dt = h_s \int_0^t \dot{m}_s \, dt = h_s m_s$$

La ecuación 4.32a toma entonces la forma especial

$$U_{vc}(t) - U_{vc}(0) = Q_{vc} - W_{vc} + \sum_e m_e h_e - \sum_s m_s h_s \tag{4.32b}$$

Tanto si es en la forma general, Ec. 4.32a, o en la forma especial, 4.32b, estas ecuaciones representan la variación de la cantidad de energía contenida en el volumen de control debido a la diferencia entre las cantidades totales de energía entrantes y salientes.

Otro caso especial resulta cuando las propiedades dentro del volumen de control son *uniformes con la posición* en cada instante. De acuerdo con esto, el volumen específico y la energía interna específica son uniformes a lo largo de todo el espacio y pueden depender sólo del tiempo, es decir, $v(t)$ y $u(t)$. Así

$$\begin{aligned} m_{vc}(t) &= V_{vc}(t)/v(t) \\ U_{vc}(t) &= m_{vc}(t)u(t) \end{aligned} \tag{4.33}$$

Cuando el volumen de control está formado por diferentes fases, el estado de cada fase se considerará uniforme a lo largo de todo el espacio.

Los ejemplos siguientes proporcionan situaciones de análisis transitorio de los volúmenes de control, en los que se utilizan los principios de conservación de materia y energía. En todos los casos considerados comenzamos con las formas generales de los balances de masa y energía y los transformaremos en expresiones adecuadas a cada caso concreto, utilizando las idealizaciones discutidas en esta sección, cuando ello sea factible.

El primer ejemplo considera un recipiente que se vacía parcialmente a medida que la masa sale a través de una válvula.

Ejemplo 4.11

PROBLEMA SALIDA DE VAPOR DE UN DEPÓSITO A PRESIÓN CONSTANTE

Un depósito cuyo volumen es de 0,85 m^3 contiene una mezcla de líquido y vapor de agua con título 0,7 a la temperatura de 260°C. A través de una válvula situada en lo alto del depósito, que regula la presión, se va extrayendo lentamente vapor saturado a la vez que se transfiere energía al depósito, en forma de calor, para mantener la presión constante. Este proceso continúa hasta que el depósito se llena de vapor saturado a 260°C. Determínese la cantidad de calor intercambiado, en kJ. Despréciense los efectos de energía cinética y potencial.

SOLUCIÓN

Conocido: Un depósito que contiene inicialmente una mezcla de líquido y vapor de agua, se calienta mientras se va retirando lentamente vapor saturado, de modo que se mantiene a presión constante hasta que en el depósito sólo existe vapor saturado.

Se debe hallar: La cantidad de calor cedida al depósito.

Datos conocidos y diagramas:

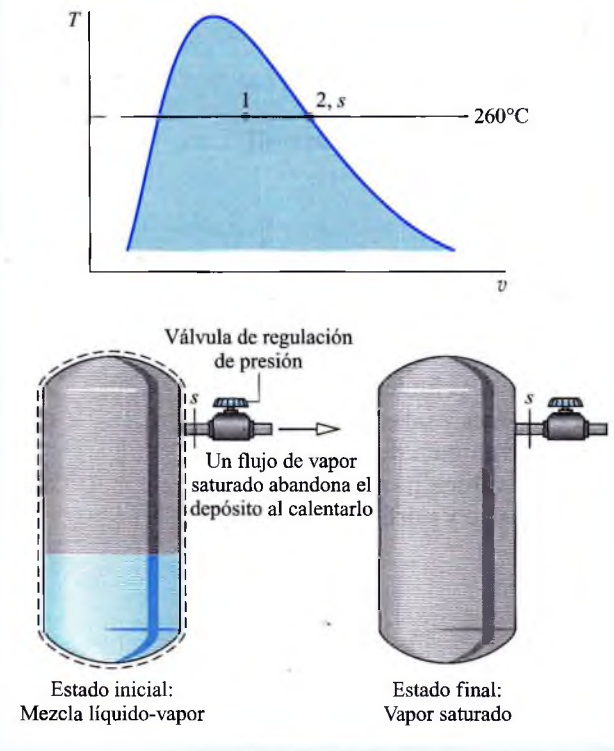


Figura E.4.11

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control queda definido en el diagrama por la línea discontinua.
2. Para el volumen de control, $\dot{W}_{vc} = 0$ y los efectos de energía cinética y potencial pueden despreciarse.
3. El estado del vapor a la salida permanece constante.
4. Los estados inicial y final de la masa contenida en el depósito son estados de equilibrio.

Análisis: Como sólo hay una salida y ninguna entrada, el balance de materia adopta la siguiente forma

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = -\dot{m}_s$$

Con la hipótesis 2, el balance de energía se reduce a

$$\frac{dU_{vc}}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{m}_s h_s$$

Combinando los balances de materia y energía resulta

$$\frac{dU_{vc}}{dt} = \dot{Q}_{vc} + h_s \frac{dm_{vc}}{dt}$$

De acuerdo con la hipótesis 3, la entalpía específica a la salida es constante. Por ello la integración de esta última ecuación nos da

$$\Delta U_{vc} = Q_{vc} + h_s \Delta m_{vc}$$

Despejando el calor transferido Q_{vc}

$$Q_{vc} = \Delta U_{vc} - h_s \Delta m_{vc}$$

o

$$Q_{vc} = (m_2 u_2 - m_1 u_1) - h_s (m_2 - m_1)$$

donde m_1 y m_2 denotan, respectivamente, las cantidades inicial y final de masa presente en el depósito.

Los términos u_1 y m_1 de la ecuación anterior pueden evaluarse a partir de la Tabla A–2 y de las propiedades conocidas para la temperatura y calidad de la mezcla. Así

$$\begin{aligned} u_1 &= u_f + x_1 (u_g - u_f) \\ &= 1128{,}4 + (0{,}7)\,(2599{,}0 - 1128{,}4) = 2157{,}8 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

También,

$$\begin{aligned} v_1 &= v_f + x_1 (v_g - v_f) \\ &= 1{,}2755 \times 10^{-3} + (0{,}7)\,(42{,}21 - 1{,}2755) \times 10^{-3} = 29{,}93 \times 10^{-3} \text{ m}^3\text{/kg} \end{aligned}$$

A partir del volumen específico v_1, la masa inicialmente contenida en el depósito puede calcularse como

$$m_1 = \frac{V}{v_1} = \frac{0{,}85 \text{ m}^3}{29{,}93 \times 10^{-3} \text{m}^3\text{/kg}} = 28{,}4 \text{ kg}$$

El estado final de la masa en el depósito es de vapor saturado a 260°C, entonces, según la Tabla A–2

$$u_2 = u_g\,(260°\text{C}) = 2599{,}0 \text{ kJ/kg}, \qquad v_2 = v_g\,(260°\text{C}) = 42{,}21 \times 10^{-3} \text{ m}^3\text{/kg}$$

La masa contenida en el depósito al final del proceso será

$$m_2 = \frac{V}{v_2} = \frac{0{,}85 \text{ m}^3}{42{,}21 \times 10^{-3} \text{ m}^3\text{/kg}} = 20{,}14 \text{ kg}$$

De la Tabla A–2 se tiene también $h_s = h_g\,(260°\text{C}) = 2796{,}6$ kJ/kg.

Sustituyendo estos valores en la expresión obtenida antes para el calor transferido

$$\begin{aligned} Q_{vc} &= (20{,}14)\,(2599{,}0) - (28{,}4)\,(2157{,}8) - 2796{,}6\,(20{,}14 - 28{,}4) \\ &= 14{,}162 \text{ kJ} \end{aligned}$$

---

1 En este caso, las idealizaciones se hacen sobre el estado del vapor extraído y los estados inicial y final de la masa contenida en el depósito.

2 La expresión para Q_{vc} podría obtenerse aplicando la ec. 4.32b junto con las Ecs. 4.31 y 4.33.

En los dos ejemplos siguientes consideramos casos de llenado de depósitos. Así, se analiza en el Ejemplo 4.12, un depósito, inicialmente vacío, que se llena con vapor. En el Ejemplo 4.13 se utiliza un compresor para llenar un depósito de aire.

Ejemplo 4.12

PROBLEMA USO DE VAPOR PARA GENERACIÓN ELÉCTRICA DE EMERGENCIA

Un depósito grande contiene vapor de agua a la presión de 15 bar y a una temperatura de 320°C. Una válvula conecta el depósito con una turbina seguida por un pequeño depósito de 0,6 m^3 inicialmente vacío. En caso de emergencia, la válvula se abre y el depósito se va llenando con vapor hasta que la presión alcanza los 15 bar. En ese momento la temperatura es 400°C. Entonces se cierra la válvula. El proceso de llenado se desarrolla adiabáticamente y las variaciones de la energía cinética y potencial son despreciables. Determínese el trabajo desarrollado por la turbina, en kJ.

SOLUCIÓN

Conocido: Una parte del vapor contenido en un gran depósito y cuyo estado es conocido, pasa a través de una turbina para llenar un pequeño depósito de volumen conocido, hasta que, en este último, se alcanza una condición final especificada.

Se debe hallar: El trabajo desarrollado por la turbina.

Datos conocidos y diagramas:

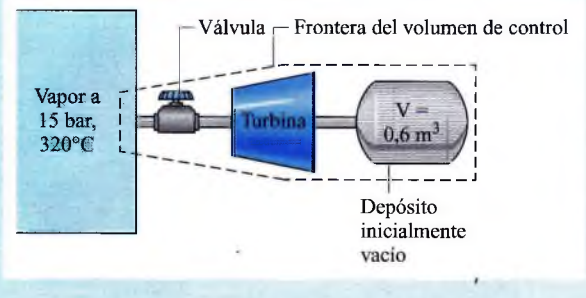


Figura E.4.12

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control está definido en el diagrama por la línea discontinua.
2. Para el volumen de control se tiene que $\dot{Q}_{vc} = 0$ y que los efectos de energía cinética y potencial pueden despreciarse.
3. El estado del vapor contenido en el depósito grande permanece constante. El estado final del vapor en el depósito pequeño es un estado de equilibrio.
4. La cantidad de masa almacenada en la turbina y en los conductos al final del proceso de llenado es despreciable.

Análisis: Como el volumen de control tiene una sola entrada y no tiene salidas, el balance de masa para el volumen de control se reduce a

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = \dot{m}_e$$

El balance de energía se reduce, de acuerdo con la hipótesis 2, a

$$\frac{dU_{vc}}{dt} = -\dot{W}_{vc} + \dot{m}_e h_e$$

Combinando los balances de materia y energía obtenemos

$$\frac{dU_{vc}}{dt} = -\dot{W}_{vc} + h_e \frac{dm_{vc}}{dt}$$

Integrando

$$\Delta U_{vc} = -W_{vc} + h_e \Delta m_{vc}$$

De acuerdo con la consideración 3, la entalpía específica del vapor que entra al volumen de control es constante y de un valor igual al correspondiente al estado en el depósito grande.

Despejando W_{vc}

$$W_{vc} = h_e \Delta m_{vc} - \Delta U_{vc}$$

ΔU_{vc} y Δm_{vc} representan, respectivamente, las variaciones de energía interna y masa en el volumen de control. De acuerdo con la hipótesis 4, estos términos pueden identificarse solamente con el depósito pequeño.

Como el depósito pequeño está inicialmente vacío, los términos ΔU_{vc} y Δm_{vc} son iguales a la energía y masa contenida por el depósito al final del proceso. Esto es

$$\Delta U_{vc} = (m_2 u_2) - \cancelto{0}{(m_1 u_1)}$$

$$\Delta m_{vc} = m_2 - \cancelto{0}{m_1}$$

donde 1 y 2 denotan los estados inicial y final para el depósito pequeño, respectivamente.

A partir de los resultados anteriores

$$W_{vc} = m_2 (h_e - u_2) \qquad \text{(a)}$$

La masa contenida en el depósito al final del proceso puede calcularse a partir de su volumen y del volumen específico del vapor a 15 bar y 400°C, según la Tabla A–4:

$$m_2 = \frac{V}{v_2} = \frac{0{,}6\ \text{m}^3}{(0{,}203\ \text{m}^3/\text{kg})} = 2{,}96\ \text{kg}$$

La energía interna específica del vapor a 15 bar y 400°C, según la Tabla A–4, es de 2951,3 kJ/kg. También, a 15 bar y 320°C, h_e = 3081,9 kJ/kg.

Sustituyendo estos valores en la expresión (a) obtenida para el trabajo,

$$W_{vc} = 2{,}96\ \text{kg}\ (3081{,}9 - 2951{,}3)\ \text{kJ/kg} = 386{,}6\ \text{kJ}$$

---

1. En este caso, las idealizaciones se hacen sobre el estado del vapor que entra en el depósito y el estado final del vapor en el depósito. Estas idealizaciones hacen el análisis de transitorios más accessible.
2. Un aspecto importante de este ejemplo es la transferencia de energía al volumen de control por trabajo de flujo, que aparece incorporado en el término pv de la entalpía específica a la entrada.
3. Si se quitara la turbina y el vapor fluyera adiabáticamente al depósito pequeño, sin realizar trabajo, la temperatura final en éste sería de 477°C. Esto puede comprobarse haciendo $W_{vc} = 0$ en la Ec. (a) para obtener $u_2 = h_e$, lo cual con p_2 = 15 bar define el estado final.

Ejemplo 4.13

PROBLEMA ALMACENAMIENTO DE AIRE COMPRIMIDO EN UN DEPÓSITO

Un compresor de aire llena rápidamente un depósito de 10 ft^3 que inicialmente contenía aire a 70°F y 1 atm, con aire tomado del ambiente a 70°F y 1 atm. Durante el llenado la relación entre el volumen específico y la presión del aire del depósito es $pv^{1,4} = constante$. Puede considerarse que el modelo de gas ideal es aplicable al aire, y que los efectos en las energías cinética y potencial son despreciables. Representa gráficamente la presión, en atm, y la temperatura, en °F, del aire dentro del depósito, cada uno de ellos frente a la relación m/m_1, donde m_1 es la masa inicial del depósito y m es la masa en el depósito en el instante $t > 0$. Representa también el trabajo suministrado al compresor, en Btu, frente a la misma relación m/m_1 variándola de 1 a 3.

SOLUCIÓN

Conocido: Un compresor de aire llena rápidamente un depósito de volumen conocido. Se conocen los estados inicial y final del aire en el depósito.

Se debe hallar: La presión y la temperatura del aire en el depósito, así como el trabajo suministrado al compresor, cada uno frente a m/m_1 variando de 1 a 3.

Datos conocidos y diagramas:

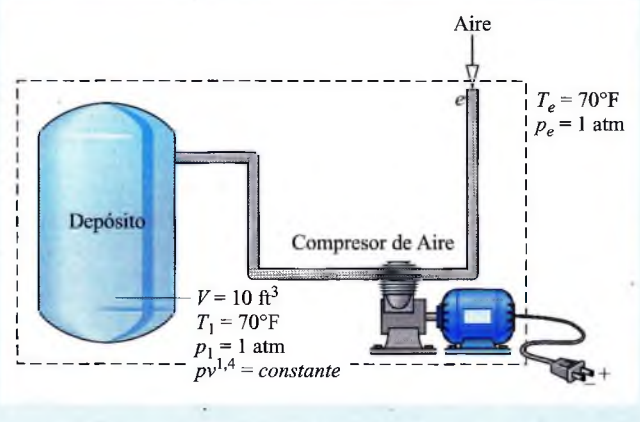


Figura E.4.13

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control queda definido en el diagrama por la línea discontinua.
2. $\dot{Q}_{vc}$ puede despreciarse ya que el depósito se llena rápidamente.
3. Los efectos en la energía cinética y potencial son despreciables.
4. El estado del aire que entra al volumen de control es siempre el mismo.
5. El aire almacenado dentro del compresor y los conductos de conexión es despreciable.
6. La relación entre la presión y el volumen específico para el aire en el depósito es $pv^{1,4} = constante$.
7. El aire puede considerarse gas ideal.

Análisis: La presión p del depósito para un instante $t > 0$ se calcula a partir de

$$pv^{1,4} = p_1 v_1^{1,4}$$

donde el correspondiente volumen específico v se obtiene usando el volumen V conocido del depósito y la masa m en el depósito en ese instante. Es decir, $v = V/m$. El volumen específico del aire inicialmente, v_1, se calcula a partir de la ecuación de estado para el gas ideal y los valores iniciales conocidos T_1 y p_1. Es decir

$$v_1 = \frac{RT_1}{p_1} = \frac{\left(\frac{1545 \text{ ft} \cdot \text{lb}}{28,97 \text{ lb} \cdot {}^\circ\text{R}}\right)(530^\circ\text{R})}{(14,7 \text{ lbf/in.}^2)} \left|\frac{1 \text{ ft}^2}{144 \text{ in.}^2}\right| = 13,35 \frac{\text{ft}^3}{\text{lb}}$$

Una vez se conoce p, la temperatura correspondiente T se puede hallar a partir de la ecuación de estado para el gas ideal, $T = pv/R$.

Para calcular el trabajo, comenzamos con el balance de masa para un volumen de control con una sola entrada

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = \dot{m}_e$$

Después, con las hipótesis 2 y 3, el balance de energía se reduce a

$$\frac{dU_{vc}}{dt} = -\dot{W}_{vc} + \dot{m}_e h_e$$

Combinando los balances de masa y energía y teniendo en cuenta la hipótesis 4 para realizar la integración obtenemos

$$\Delta U_{vc} = -W_{vc} + h_e \Delta m_{vc}$$

Llamando al trabajo *suministrado* al compresor $W_{in} = -W_{vc}$ y teniendo en cuenta la hipótesis 5, obtenemos

$$W_{in} = mu - m_1 u_1 - (m - m_1) h_e \qquad \text{(a)}$$

donde m_1 es la cantidad inicial de aire en el depósito, calculada mediante

$$m_1 = \frac{V}{v_1} = \frac{10 \text{ ft}^3}{13,35(\text{ ft}^3/\text{lb})} = 0,75 \text{ lb}$$

Si tomamos una masa final concreta, por ejemplo $m = 1,5$ lb, correspondiente al caso $m/m_1 = 2$, el volumen específico del aire en el depósito en ese instante será

$$v = \frac{V}{m} = \frac{10 \text{ ft}^3}{1,5 \text{ lb}} = 6,67 \frac{\text{ft}^3}{\text{lb}}$$

La presión del aire correspondiente será

$$p = p_1\left(\frac{v_1}{v}\right)^{1,4} = (1 \text{ atm})\left(\frac{13,35 \text{ ft}^3/\text{lb}}{6,67 \text{ ft}^3/\text{lb}}\right)^{1,4}$$
$$= 2,64 \text{ atm}$$

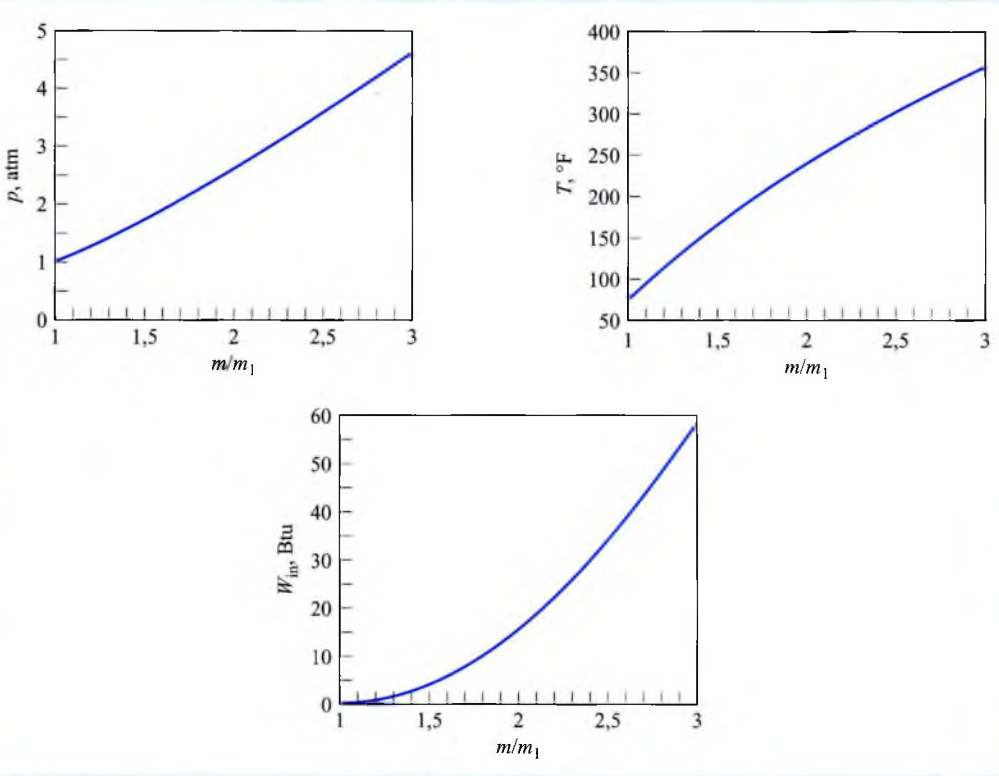
y la temperatura del aire correspondiente

$$T = \frac{pv}{R} = \left(\frac{(2,64 \text{ atm})(6,67 \text{ ft}^3/\text{lb})}{\left(\frac{1545 \text{ ft} \cdot \text{lbf}}{28,97 \text{ lb} \cdot {}^\circ\text{R}}\right)}\right)\left|\frac{14,7 \text{ lbf/in.}^2}{1 \text{ atm}}\right|\left|\frac{144 \text{ in.}^2}{1 \text{ ft}^2}\right|$$
$$= 699^\circ\text{R} \ (239^\circ\text{F})$$

Determinando u_1, u, y h_1 a las temperaturas correspondientes en la Tabla A-22, mediante el cambio de unidades, $u_1 = 90,3$ Btu/lb, $u = 119,4$ Btu/lb, $h_1 = 126,7$ Btu/lb. A partir de la Ec. (a) el trabajo requerido será

$$W_{in} = mu - m_1 u_1 - (m - m_1) h_e$$
$$= (1,5 \text{ lb})\left(119,4 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}}\right) - 0,75 \text{ lb}\left(90,3 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}}\right) - (0,75 \text{ lb})\left(126,7 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}}\right)$$
$$= 16,4 \text{ Btu}$$

La representación gráfica que obtenemos para distintos valores de m/m_1 es la siguiente:



A la vista de las dos primeras concluimos que tanto la presión como la temperatura aumentan conforme se llena el depósito. Igualmente, también aumenta el trabajo requerido. Estos resultados coinciden con lo esperado.

---

1 La relación presión–volumen específico concuerda con lo que podría haberse medido. La relación es consistente también con la idealización de estado uniforme, incluida en la Ec. 4.33.

El ejemplo final del análisis transitorio es el caso de un depósito cuyo contenido se remueve con un agitador. Este tipo de equipos se usan normalmente en la industria química y agroalimentaria.

Ejemplo 4.14

PROBLEMA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA EN UN DEPÓSITO CON AGITADOR

Un depósito que contiene inicialmente 45 kg de agua a 45°C tiene una entrada y una salida con flujos másicos iguales. El agua líquida entra a 45°C y el caudal es de 270 kg/h. Un serpentín refrigerante inmerso en el agua toma energía a una velocidad de 7,6 kW. El agua se remueve con un agitador de modo que la temperatura es uniforme a lo largo y ancho del depósito. La potencia consumida por el agitador es de 0,6 kW. Las presiones a la entrada y salida son iguales y todos los términos de energía cinética y potencial pueden despreciarse. Determínese cómo varía la temperatura del agua con el tiempo.

SOLUCIÓN

Conocido: En un depósito constantemente agitado se enfría una corriente de agua líquida mediante un serpentín refrigerante siendo iguales los flujos másicos a la entrada y a la salida.

Se debe hallar: La variación con el tiempo de la temperatura del agua contenida en el depósito.

Datos conocidos y diagramas:

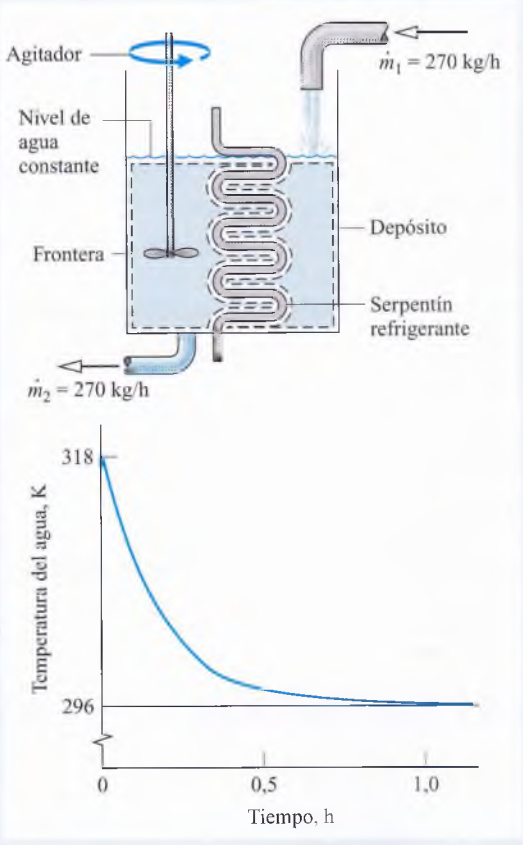


Figura E.4.14

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control queda definido en el diagrama por la línea a trazos.
2. Para el volumen de control, la única transferencia significativa de calor se produce con el serpentín refrigerante. Los efectos de energía cinética y potencial son despreciables.
3. La temperatura del agua es uniforme con la posición a lo largo y ancho del depósito: $T = T(t)$.
4. El agua contenida en el depósito se comporta como un líquido incompresible, y el cambio de presión entre la entrada y la salida puede despreciarse.

Análisis: De acuerdo con la hipótesis 2, el balance de energía se reduce a

$$\frac{dU_{vc}}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \dot{m}(h_1 - h_2)$$

donde $\dot{m}$ representa al flujo másico de agua.

La cantidad de masa contenida en el volumen de control permanece constante con el tiempo, por tanto el primer miembro del balance de energía puede expresarse como

$$\frac{dU_{vc}}{dt} = \frac{d(m_{vc}u)}{dt} = m_{vc}\frac{du}{dt}$$

Como se supone que el agua es incompresible, la energía interna específica dependerá de la temperatura únicamente. En consecuencia, podemos emplear la regla de la cadena para escribir

$$\frac{du}{dt} = \frac{du}{dT}\frac{dT}{dt} = c\frac{dT}{dt}$$

donde c es el calor específico. Agrupando resultados

$$\frac{dU_{vc}}{dt} = m_{vc}\,c\frac{dT}{dt}$$

De acuerdo con la Ec. 3.20, el término de entalpía en el balance de energía puede expresarse como

$$h_1 - h_2 = c(T_1 - T_2) + v(p_1 - p_2)^{0}$$

donde el término de presión T se desprecia de acuerdo con la hipótesis 4. Como el agua está bien mezclada, la temperatura a la salida iguala a la temperatura de la cantidad total de líquido contenido en el depósito, por tanto

$$h_1 - h_2 = c(T_1 - T)$$

donde T representa la temperatura uniforme del agua en el instante t.

Con las consideraciones precedentes el balance de energía se transforma en

$$m_{vc}\,c\frac{dT}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \dot{m}c(T_1 - T)$$

Como puede verificarse por sustitución directa, la solución de esta ecuación diferencial ordinaria de primer orden es

$$T = C_1 \exp\left(-\frac{\dot{m}}{m_{vc}}t\right) + \left(\frac{\dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc}}{\dot{m}c}\right) + T_1$$

La constante C_1 se determina a partir de la condición inicial: para $t = 0$, $T = T_1$. Finalmente

$$T = T_1 + \left(\frac{\dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc}}{\dot{m}c}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{\dot{m}}{m_{vc}}t\right)\right]$$

Sustituyendo el valor del calor específico c para el agua líquida obtenido de la Tabla A–19

$$T = 318\ \text{K}\ 1\left[\frac{[-7{,}6 - (-0{,}6)]\ \text{kJ/s}}{\left(\frac{270}{3600}\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)\left(4{,}2\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg ? K}}\right)}\right]\left[1 - \exp\left(-\frac{270}{45}t\right)\right]$$

$$= 318 - 22\,[1 - \exp(-6t)]$$

donde t se expresa en horas. Utilizando esta expresión se ha obtenido la gráfica que acompaña al esquema del proceso.

---

1 En este caso se han realizado idealizaciones acerca del estado de la masa contenida en el sistema y sobre los estados del líquido a la entrada y a la salida. Mediante estas idealizaciones hemos conseguido reducir la dificultad del análisis transitorio a un grado razonable.

2 Cuando $t \to \infty$, $T \to 296$ K. Esto es, la temperatura del agua se aproxima a un valor constante tras un tiempo suficientemente largo. A partir de la gráfica puede apreciarse que este tiempo es de aproximadamente una hora para el ejemplo planteado.

4.5 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

Los balances de masa y energía desarrollados en este capítulo incorporan los principios de conservación de la masa y la energía. Aunque el énfasis inicial se pone en casos de flujo unidimensional, también se presenta la forma integral de los balances de masa y energía, que suponen un puente a posteriores cursos de mecánica de fluidos y transferencia de calor. Se establecen las características de los volúmenes de control en estado estacionario, pero también se introduce la discusión de casos de flujo transitorio.

Se muestra el uso de los balances de masa y energía para volúmenes de control en estado estacionario, para tuberías y difusores, turbinas, compresores y bombas, intercambiadores de calor, válvulas y sistemas integrados. Un aspecto esencial de tales aplicaciones es el listado cuidadoso y explícito de las hipótesis adecuadas. A lo largo del capítulo se insiste en las habilidades que requiere este modelo de trabajo.

Los siguientes puntos proporcionan una guía para el estudio del capítulo. Una vez estudiado el texto y realizados los ejercicios del final del capítulo se debería ser capaz de:

- escribir el significado de los términos destacados al margen a lo largo del capítulo y entender cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de términos listados aquí al margen es particularmente importante para posteriores capítulos.
- enumerar las hipótesis que caracterizan los modelos para tuberías y difusores, turbinas, compresores y bombas, intercambiadores de calor y válvulas.
- aplicar las Ecs. 4.27-4.29 al volumen de control en estado estacionario, usando las hipótesis adecuadas y los datos de propiedades termodinámicas correspondientes a cada caso.
- aplicar los balances de masa y energía para volumen de control en estado transitorio, utilizando las hipótesis adecuadas y los datos de propiedades termodinámicas correspondientes a cada caso.

flujo másico
balance de flujo másico
flujo unidimensional
flujo volumétrico
estado estacionario
balance de potencia
trabajo de flujo
tobera
difusor
turbina
compresor
bomba
intercambiador de calor
proceso de estrangulación
flujo transitorio

Cuestiones para reflexionar

1. ¿Por qué aparece en las Ecs. 4.9 y 4.10 la velocidad relativa *normal* al flujo en la frontera, C_n?
2. ¿Por qué un ordenador refrigerado por un ventilador de *velocidad constante* funciona correctamente a nivel del mar, pero se sobrecalienta a una elevada altitud?
3. Ponga un ejemplo en el que los flujos de masa entrante y saliente en el volumen de control sean iguales, y sin embargo dicho volumen de control no esté en estado estacionario.
4. El término $\dot{Q}_{vc}$ que representa el flujo de energía en forma de calor, ¿incluye los flujos de calor a través de las entradas y salidas de los dispositivos? ¿En qué circunstancias podrían ser significativos dichos flujos?
5. La Ec. 4.23 se obtuvo a partir de la Ec. 4.22 sustituyendo los términos $(u + pv)$ por la entalpía h. Si se reemplazara cada uno de los términos $(u + pv + C^2/2 + gz)$ por un único símbolo se obtendría una forma algebraica aún más sencilla; sin embargo esto no lo hacemos. ¿Por qué?
6. Simplifique las formas generales de los balances de masa y energía para describir el proceso de inflado de un globo. Haga una lista con todas las hipótesis realizadas.

7. ¿Cómo se simplifican las formas generales de los balances de masa y energía para describir el proceso de escape en un cilindro de un motor de automóvil? Haz un listado de todas las hipótesis aplicadas.
8. Los molinos de agua se han usado desde la antigüedad para desarrollar potencia mecánica a partir de los cursos de agua. Dibuje el volumen de control correspondiente a uno de ellos. ¿Cuáles son los términos importantes de los balances de masa y energía para describir su funcionamiento estacionario?
9. Cuando el aire entra a un difusor y disminuye su velocidad, ¿qué le ocurre a la presión, aumenta o disminuye?
10. Aunque las superficies externas de las grandes turbinas de vapor en las centrales térmicas se notaran muy calientes al tocarse, pudiera ser que no estuviesen cubiertas por mucho aislamiento. ¿Por qué razón?
11. ¿Qué sería lo deseable para una sustancia refrigerante que circulase por el interior de un motor de automóvil, un calor específico c_p alto o bajo? Explícalo.
12. Un flujo caliente de líquido entra en un intercambiador de calor a contraflujo, a $T_{c,en}$, y otro flujo frío también de líquido entra a $T_{f,en}$. Dibuje la variación de temperatura en función de la posición de cada uno de los flujos, conforme atraviesan el intercambiador.
13. ¿Qué ejemplos conoces de dispositivos frecuentemente utilizados que sufren períodos de funcionamiento transitorio? Para cada uno de dichos dispositivos, ¿qué tipo de sistema termodinámico, sistema cerrado o volumen de control, sería más adecuado?
14. Un depósito rígido y aislado está inicialmente vacío. Se abre una válvula y entra aire atmosférico a 70°F y 1 atm, hasta que la presión dentro del depósito alcanza 1 atm. En ese momento la válvula se cierra. ¿Cómo será la temperatura final del aire del depósito: igual, mayor o menor que 70°F?

Problemas

Conservación de la masa

4.1 Un volumen de control tiene una sola entrada y una sola salida. El flujo másico que entra es constante en el tiempo e igual a 100 kg/h. En la salida, el flujo másico varía según la ley $\dot{m}_s = 100\,[1 - \exp(-2\,t)]$, donde $\dot{m}_s$ se expresa en kg/h y t en horas. Si la masa inicial contenida en el volumen de control es de 50 kg, determine la cantidad de masa que contendrá cuando $t = 2$ h.

4.2 Un depósito suministra agua a una bomba, según muestra la Fig. P4.2. El agua entra al depósito a través de una tubería de 2,5 cm de diámetro con un flujo constante de 3,5 kg/s y sale para alimentar la bomba por otra tubería del mismo diámetro. El diámetro del depósito es de 45 cm y el tope de la tubería de 5 cm empleada de rebosadero se sitúa a 0,6 m del fondo del depósito. La velocidad C, en m/s, del



Figura P4.2

agua que sale hacia la bomba varía con la altura z del agua en el depósito, en m, de acuerdo con $C = 4{,}505\ z^{1/2}$. Determine cuánto tiempo se necesitará para que el depósito inicialmente vacío alcance el estado estacionario. En dicho estado, calcule la cantidad de agua, en kg/s, que abandona el depósito por la tubería que hace de rebosadero

4.3 Una tubería por la que circula un líquido incompresible dispone de una cámara de expansión tal como ilustra la Fig. P4.3.

(a) Obtenga una expresión que relacione la variación del nivel de líquido en la cámara, dL/dt, en función de los diámetros D_1, D_2 y D, y de las velocidades C_1 y C_2.

(b) Compare las magnitudes relativas de los flujos másicos $\dot{m}_1$ y $\dot{m}_2$ cuando $dL/dt > 0$, $dL/dt = 0$ y $dL/dt < 0$, respectivamente.

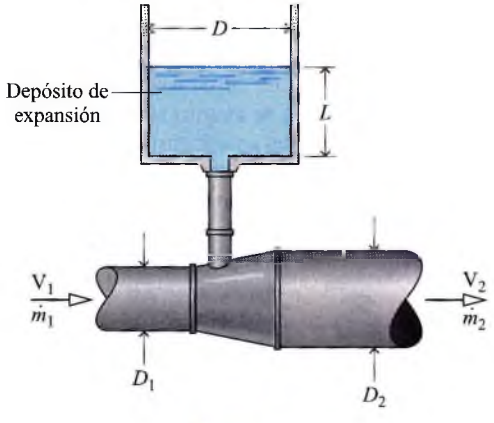


Figura P4.3

4.4 La distribución de velocidades para un flujo laminar de líquido incompresible que circula por una tubería circular de radio R viene dada por $C = C_0\,[1 - (r/R)^2]$, donde r es la distancia radial desde el centro de la tubería y C_0 es la velocidad del líquido en dicho punto. Represente C/C_0 frente a r/R. Obtenga expresiones para el flujo másico y la velocidad media del flujo, en función de C_0, R y la densidad del líquido, ρ.

4.5 Una mezcla de gases ideales con un peso molecular *aparente* de 48 g/mol entra a un dispositivo a 3 bar, 157°C y 180 m/s a través de un área de 20 cm^2. A la salida, la presión es de 1,5 bar y la velocidad de 120 m/s, siendo el área de flujo igual a 40 cm^2. Para una operación en estado estacionario determine:

(a) El flujo másico de gas, en kg/s.

(b) La temperatura de salida, en °C.

4.6 A una turbina entra vapor a través de un conducto de 0,2 m de diámetro. La velocidad del vapor es 100 m/s, su presión es 14 MPa, y su temperatura es 600°C. El vapor sale de la turbina a través de un conducto de 0,8 m de diámetro con una presión de 500 kPa y una temperatura de 180°C. Para la operación en situación estacionaria, determine:

(a) La velocidad del vapor en la salida, en m/s.

(b) El flujo másico de vapor, en kg/s.

4.7 En un volumen de control en estado estacionario entra amoníaco a $p_1 = 14$ bar, $T_1 = 28$°C con un flujo másico de 0,5 kg/s. Por una salida fluye vapor saturado a 4 bar, con un caudal de 1,036 m^3/min, y por una segunda salida fluye líquido saturado a 4 bar. Determine:

(a) el mínimo diámetro de la tubería de entrada de modo que la velocidad del amoníaco no supere los 20 m/s,

(b) el caudal del segundo flujo de salida, en m^3/min.

4.8 Un flujo de aire entra a un difusor que opera en situación estacionaria con una presión de 0,7 bar, una temperatura de 57°C, y una velocidad de 200 m/s. En la salida la presión es 1 bar. Si el área de la sección de salida es un 20% mayor que la de la sección de entrada, calcule la temperatura y velocidad del aire en la salida, considerando el aire como un gas ideal con calor específico constante determinado a la temperatura de entrada.

Análisis energético de los volúmenes de control en estado estacionario

4.9 La entrada a una turbina de una central hidroeléctrica está localizada a una elevación de 100 m sobre la salida. Los conductos de entrada y salida tienen 1 m de diámetro. El agua entra con una velocidad de 3 m/s a una temperatura de 20°C y pasa a través de la turbina sin que cambien apreciablemente su presión y temperatura. La transferencia de calor entre la turbina y el entorno también puede despreciarse. Si la aceleración local de la gravedad es de 9,8 m/s^2, ¿qué potencia, en kW, desarrollará la turbina en estado estacionario?

4.10 Una turbina adiabática opera en situación estacionaria tal como muestra la Fig. P4.10. El vapor entra a 3 MPa y 400°C con un flujo volumétrico de 85 m^3/min. Parte del vapor se extrae de la turbina a una presión de 5 bar y una temperatura de 180°C. El resto se expande hasta una pre-

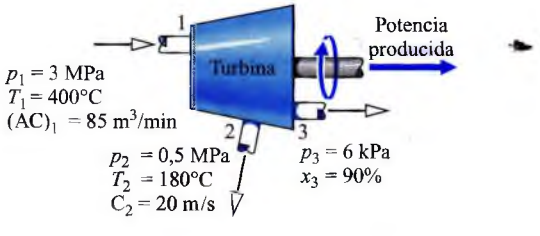


Figura P4.10

sión de 0,06 bar y abandona la turbina con un flujo másico de 40.000 kg/h y un título del 90%. Las variaciones de energía cinética y potencial pueden despreciarse. Calcule:

(a) El diámetro, en m, del conducto por el que se extrae el vapor, si su velocidad es de 20 m/s.

(b) La potencia desarrollada, en kW.

4.11 Un flujo volumétrico de 0,6 m^3/min de R134a entra a un compresor que opera en situación estacionaria a 0,2 MPa y 0°C. Los diámetros de los conductos de entrada y salida son de 3 y 1,5 cm, respectivamente. A la salida, la presión es 1 MPa y la temperatura de 50°C. Si la potencia consumida por el compresor es 3 kW, calcule la velocidad de transferencia de calor de éste con su entorno, en kW.

4.12 Una bomba que opera en situación estacionaria impulsa un caudal de agua de 0,05 m^3/s a través de una tubería de 18 cm de diámetro hasta un punto situado 100 m por encima de la tubería de entrada que tiene un diámetro de 15 cm. La presión es aproximadamente igual a 1 bar, tanto en la entrada como a la salida, y la temperatura del agua permanece casi constante en 20°C. Determine la potencia consumida por la bomba (g = 9,81 m/s^2).

4.13 El circuito refrigerante de un sistema de aire acondicionado es un intercambiador de calor por cuyo exterior circula aire. El caudal de aire es 40 m^3/min, entra a 27°C, 1,1 bar y sale a 15°C, 1 bar. El refrigerante 22 entra a los tubos con un título del 16% y 15°C y sale como vapor saturado a 7 bar y 15°C. Ignorando la transferencia de calor entre el intercambiador y el entorno, y despreciando los efectos de la energía cinética y potencial, determine para estado estacionario:

(a) El flujo másico de refrigerante, en kg/min.

(b) La energía que es transferida por el aire al refrigerante, en kJ/min.

4.14 La Fig. P4.14 muestra un colector solar plano cuya superficie es de 3 m^2. El colector recibe radiación solar a razón de 468,8 W/m^2. El 40% de la energía recibida se pierde por transferencia de calor con el entorno. El resto se utiliza para calentar agua desde 54,5 hasta 71°C. El agua pasa a través del colector solar con una pérdida despreciable de presión. Determine la producción de agua caliente, en kg/min, para la operación en estado estacionario. ¿Cuántos colectores de este tipo serían necesarios para producir 150 l de agua a 71,1°C en 30 minutos?

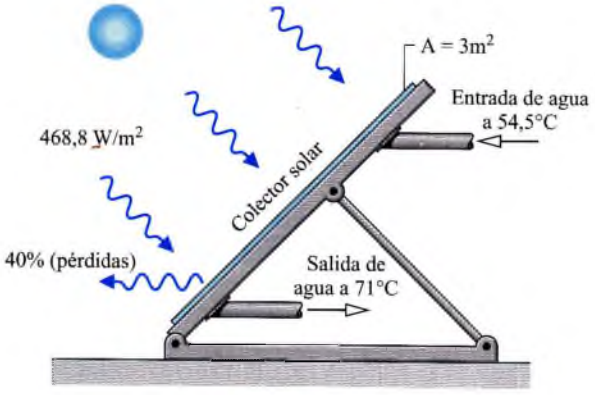


Figura P4.14

4.15 Como muestra la Fig. P4.15, un flujo de vapor de 50.000 kg/h entra a un atemperador a 30 bar y 320°C. En este equipo el vapor se enfría hasta vapor saturado a 20 bar en un proceso de mezcla con agua líquida a 25 bar y 200°C. La transferencia de calor entre el atemperador y su entorno y las variaciones de energía cinética y potencial pueden despreciarse.

(a) Para la operación en estado estacionario, determine el flujo másico de agua, en kg/h.

(b) Represente $\dot{m}_2$, en kg/s, frente a T_2, en el rango desde 20 a 220°C.

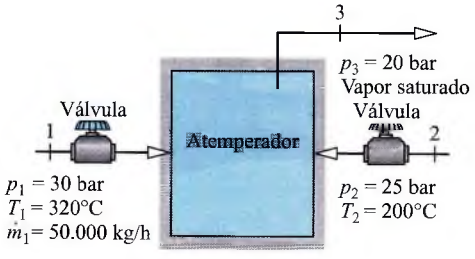


Figura P4.15

4.16 Un calentador abierto de agua opera en situación estacionaria. El agua entra por 1 a 50°C y 1 MPa. Otro flujo de vapor entra por 2 con $\dot{m}_2/\dot{m}_1$ = 0,22 y una presión de 1 MPa. A la salida del equipo se tiene agua líquida saturada a la presión de 1 MPa. Si se desprecian la transferencia de calor entre el calentador y su entorno así como las variaciones de energía cinética y potencial, calcule la temperatura del vapor en la entrada 2, en °C, si es vapor recalentado, o su título si es una mezcla de líquido–vapor.

4.17 Los componentes electrónicos del Ejemplo 4.8 se enfrían con aire circulando por el interior de la carcasa. La potencia transferida desde los componentes al aire, por la convección forzada, es $h_A (T_s - T_a)$, con h_A = 5 W/K. T_a es la temperatura media entre el aire de entrada y de salida. En relación con el Ejemplo 4.8 mencionado, determine el máximo valor de T_s, en °C, para el que se cumplen los límites especificados.

4.18 Un flujo de R134a entra a la válvula de estrangulación de un sistema de refrigeración con una presión de 1,2 MPa y sale a 0,24 MPa con un título del 30%. ¿Cuál es la temperatura del R134a en la entrada?

4.19 Una gran tubería conduce una mezcla de líquido–vapor de agua en equilibrio a 1 MPa. Una pequeña cantidad de este flujo se deriva por un conducto muy estrecho a un calorímetro de estrangulación. El vapor sale del mismo a la presión atmosférica de 1 bar y con una temperatura de 112°C. Calcule el título del flujo de vapor conducido en la tubería grande.

4.20 Un flujo de vapor atraviesa una válvula de estrangulación adiabática. A la entrada, la presión es 4 MPa, la temperatura es 320°C y la velocidad es 60 m/s. La presión a la salida es 0,7 MPa y los conductos de entrada y salida tienen el mismo diámetro. Calcule la velocidad, temperatura y entalpía específicas del vapor a la salida.

4.21 Un flujo másico de 482 kg/h de R134a entra, después de ser estrangulado previamente, en la cámara flash mostrada en la Fig. P4.21. En la cámara se separan sendas corrientes de líquido y vapor saturados en equilibrio. Despreciando la transferencia de calor al entorno y las variaciones de energía cinética y potencial y suponiendo funcionamiento estacionario.

(a) Calcule los flujos másicos de las corrientes de líquido y vapor, en kg/h, si $p = 4$ bar.

(b) Represente dichos flujos másicos para p variando de 1 a 9 bar.

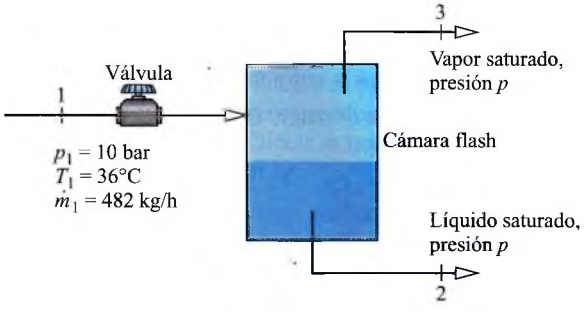


Figura P4.21

4.22 Un flujo de aire, con comportamiento de gas ideal, fluye en estado estacionario a través de la turbina y del intercambiador mostrados en la Fig. P4.22. Despreciando los intercambios de calor con el entorno y las variaciones de energía cinética y potencial, calcule, a partir de los datos de la figura, T_3, en K, y la potencia de salida de la segunda turbina en kW.

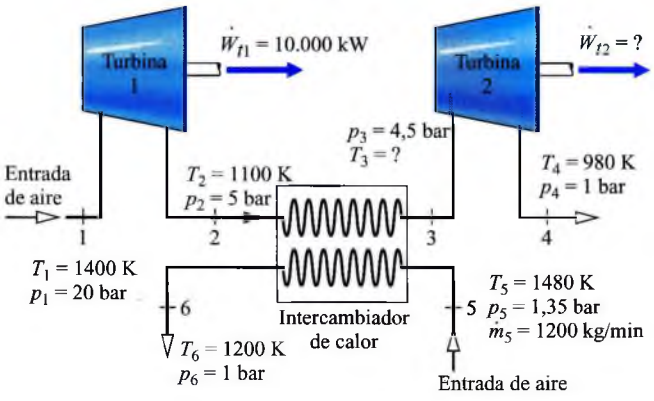


Figura P4.22

4.23 El agua entra al generador de vapor de la central térmica mostrada en la Fig. P4.23 a 1.000 lbf/in.^{2} y 120°F, saliendo a la misma presión y 1.100°F. El vapor alimenta una turbina que produce una potencia de 30.000 Btu/s. El vapor abandona la turbina con un título del 90% y a una presión de 1 lbf/in.^{2} Los gases de combustión entran al generador de vapor a 1.800 R, siendo enfriados hasta 800 R. Para la operación en estado estacionario, determine el flujo másico de gases, en kg/s, y la velocidad con que se transfiere energía del gas al agua en el generador de vapor, en kW. Las propiedades de los gases de la combustión pueden tomarse como las del aire (Tabla A–22). Ignore las pérdidas de calor al ambiente y los efectos de las energías cinética y potencial.

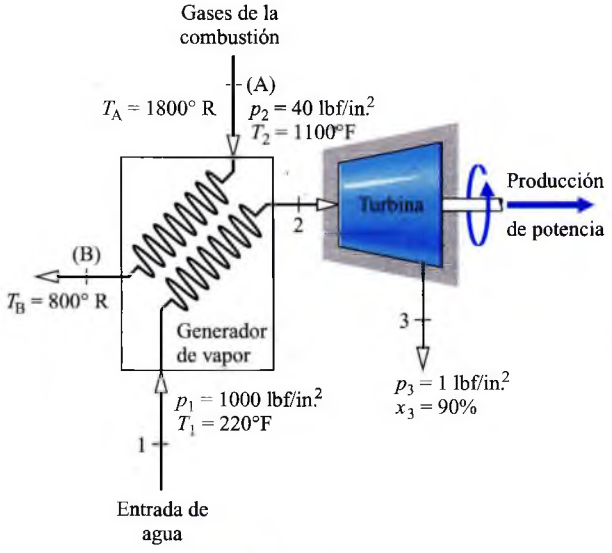


Figura P4.23

4.24 La bomba de calor de una vivienda opera en situación estacionaria según muestra esquemáticamente la Fig. P4.24. El refrigerante 134a circula a través de los distintos componentes del sistema, reflejándose en la figura los datos de las propiedades en los estados significativos del ciclo de refrigeración. El flujo másico de refrigerante es de 4,6 kg/min. Determine las velocidades de transferencia de calor, en kJ/min,

(a) desde el refrigerante al aire acondicionado en el condensador,

(b) entre el compresor y el entorno, en kJ/min,

(c) desde el aire atmosférico al refrigerante en el evaporador,

Calcule, asimismo, el coeficiente de operación. Pueden despreciarse las variaciones de energía cinética y potencial.

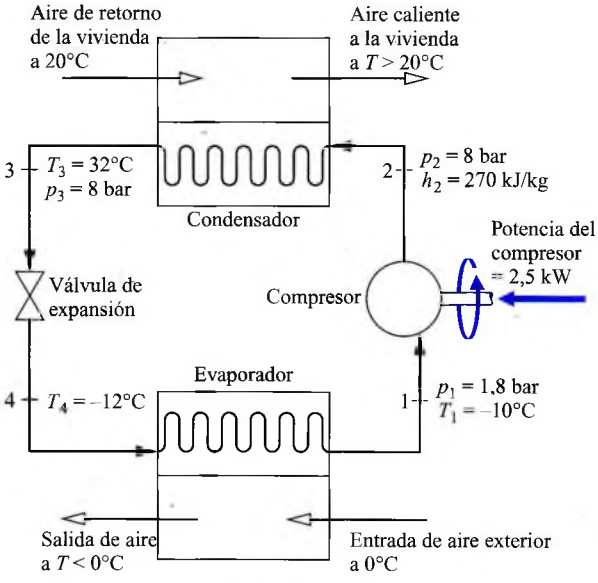


Figura P4.24

4.25 La Fig. P4.25 muestra el esquema de una central térmica que opera en situación estacionaria. En ella se reflejan los datos de propiedades para los estados significativos del agua que es el fluido térmico empleado. El flujo másico de agua es de 109 kg/s. Las variaciones de energía cinética y potencial son despreciables. Determine:

(a) La transferencia de calor al agua a su paso por el generador de vapor.

(b) La potencia *neta* desarrollada por la planta.

(c) El flujo másico de agua de refrigeración en kg/s.

(d) El rendimiento térmico del ciclo.

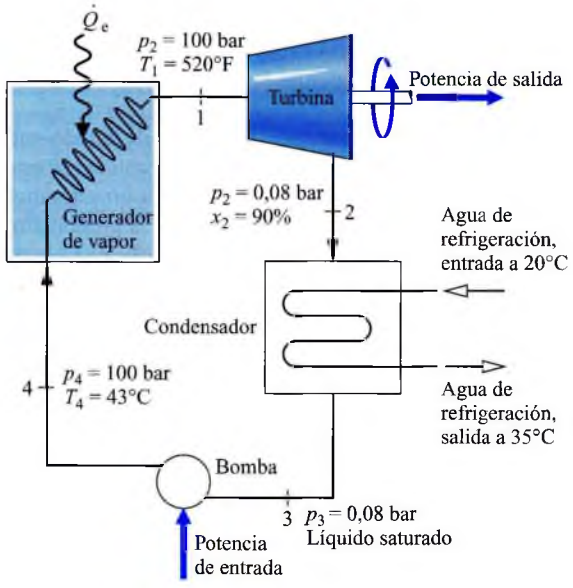


Figura P4.25

4.26 Una central térmica constituida por un ciclo simple de turbina de gas se muestra en la Fig. P4.26. La turbina y el compresor están montados sobre el mismo eje. Los datos relevantes para el aire se muestran en la figura. Empleando el modelo de gas ideal, y suponiendo que tanto el compresor como la turbina operan adiabáticamente:

(a) Determine el trabajo consumido por el compresor, en kJ por kg de aire.

(b) Defina y calcule un rendimiento térmico adecuado para esta central. Analícelo.

(c) La temperatura a la entrada de la turbina, en °C.

(d) La transferencia de calor, $\dot{Q}_e$ en kW.

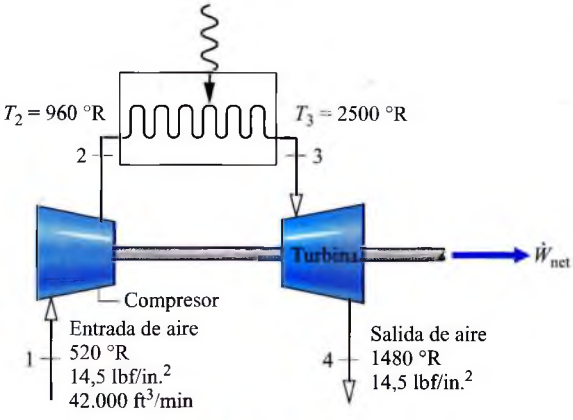


Figura P4.26

Análisis de transitorios

4.27 El recipiente rígido mostrado en la figura P4.27 tiene un volumen de 0,06 m^3, e inicialmente contiene una mezcla bifásica líquido–vapor de agua a una presión de 15 bar y un título del 20%. Cuando el contenido del recipiente se calienta, una válvula de regulación se encarga de mantener la presión constante permitiendo el escape de vapor saturado. Despreciando los efectos de la energía cinética y potencial:

(a) Determine la masa total en el depósito y el calor transferido, en kJ, si el calentamiento continúa hasta que el título alcanza el valor $x = 0{,}5$.

(b) Represente la masa total, en kg, y el calor transferido, en kJ, frente al título final, variando éste desde 0,2 hasta 1,0.

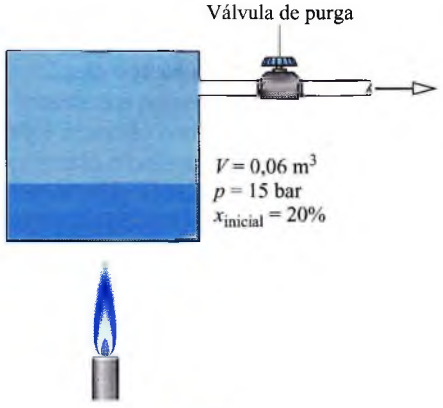


Figura P4.27

4.28 Un depósito rígido y bien aislado, de 10 m^3 de volumen, está conectado a una gran tubería por la que fluye vapor de agua a 15 bar y 280°C. Inicialmente el depósito está vacío. Se abre la válvula de conexión y se permite que entre vapor al depósito hasta el momento en que la presión en su interior alcanza los 15 bar. Calcule la masa de vapor que habrá entrado en el depósito, en kg.

4.29 Un depósito rígido y bien aislado de 7 ft^3 de capacidad contiene inicialmente helio a 160°F y 30 lbf/in.^{2} Una válvula que conecta el depósito con el exterior se abre dejando que el helio escape lentamente hasta que la presión dentro del depósito cae a 18 lbf/in.^{2} Una resistencia eléctrica se encarga de mantener la temperatura del helio contenido en el depósito constante a 160°F. Determine:

(a) La masa de helio que abandona el depósito, en kg.

(b) La energía eléctrica consumida por la resistencia, en kJ.

4.30 Un depósito rígido de 1 m^3 de capacidad contiene inicialmente aire a 300 kPa y 300 K. El aire se escapa lentamente del mismo por una fuga hasta que la presión alcanza la atmosférica que es de 100 kPa. El aire que al final del proceso permanece en el depósito sigue una trayectoria politrópica de índice $n = 1{,}2$. Determine, para un volumen de control que contenga al depósito, la transferencia de calor, en kJ. Supóngase comportamiento de gas ideal con calor específico constante para el aire.

4.31 Un depósito bien aislado contiene 25 kg de R134a, inicialmente a 300 kPa y un título del 80%. La presión en su interior se mantiene por la acción del nitrógeno que actúa sobre la cámara flexible que contiene al R134a, tal como muestra la Fig. P4.31. Se abre la válvula que conecta el depósito con una línea de suministro por la que fluye R134a a 1 MPa y 120°C. La válvula de regulación de presión actúa permitiendo que la presión en el interior del depósito se mantenga constante a 300 kPa al expandirse la cámara. La válvula entre la línea de suministro y el depósito se cierra en el instante en que todo el líquido se ha vaporizado. Determine la cantidad de R134a que entrará en el depósito a lo largo del proceso.

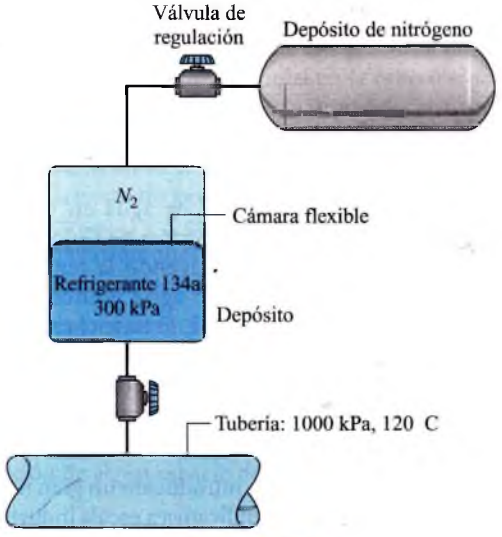


Figura P4.31

4.32 Un dispositivo cilindro–pistón bien aislado térmicamente está conectado a través de una válvula a una línea de suministro de aire a 6,9 bar y 26,7°C, tal como muestra la Fig. P4.32. El aire contenido en su interior se encuentra inicialmente a 1 atm y 26,7°C, ocupando un volumen de 2,83 dm^3. Inicialmente la cara interna del pistón se localiza en $x = 0$ y el muelle no ejerce fuerza sobre el mismo. La presión atmosférica es de 1 atm y la superficie del pistón de 0,02 m^2. La válvula se abre, permitiendo que entre aire lentamente hasta que ocupa un volumen de 11,3 dm^3. Durante este proceso, el muelle ejerce una fuerza sobre el pistón que varía de acuerdo con la ley $F = k{\cdot}x$, donde $k = 102{,}16$ N/cm. No existe fricción entre el pistón y el cilindro. Empleando el modelo de gas ideal, determínese la presión y la temperatura final del aire en el interior del cilindro.

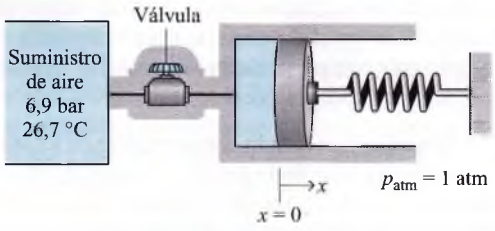


Figura P4.32

4.33 La Fig. P4.33 muestra una cámara bien aislada cuyo volumen es de 1 ft^3. Inicialmente, la cámara contiene aire a 14,7 $lbf/in.^2$ y 100°F. La cámara está conectada a través de sendas válvulas de control a sus líneas de carga y descarga. El aire de suministro está a 30 $lbf/in.^2$ y 200°F. Se abren ambas válvulas simultáneamente, permitiendo un flujo de aire constante a su través de 1 lb/min. El aire en el interior de la cámara está bien mezclado, de modo que la temperatura y presión es siempre uniforme en toda la cámara. Determine la temperatura y presión del aire contenido en el interior de la cámara en función del tiempo. Modele el aire como gas ideal con calor específico constante.

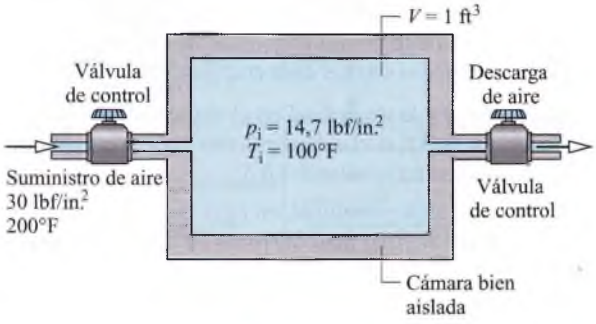


Figura P4.33

Problemas de diseño y de final abierto

4.1D El coste de la calefacción de agua en una vivienda puede reducirse usando limitadores de flujo en las alcachofas de las duchas, disminuyendo la temperatura de consigna en el calentador de agua y encerrando este último con una cubierta aislante. Estime el ahorro en costes de energía que supondría cada una de estas medidas para una vivienda *tipo*. Considere como alternativas para el suministro de agua caliente el calentador eléctrico y el calentador a gas.

4.2D En este capítulo se han introducido un gran número de equipos de importancia significativa a escala industrial. Para cada uno de los dispositivos enumerados abajo, dé algún ejemplo de aplicación y discuta por qué dicho dispositivo es particularmente adecuado para la aplicación citada. Explique también por medio de los diagramas adecuados sus principios de operación.

(a) Compresores *alternativos*, *de flujo axial* y *centrífugos*.

(b) Intercambiadores de calor *de mezcla*, *de carcasa y tubos* y *de placas*.

4.3D La distribución de velocidades para flujos *turbulento* en tubos circulares viene dada por

$$C = C_0 [1 - (r/R)]^{1/7}$$

Para cada distribución de velocidades, deduzca una expresión para la energía cinética *específica* de un fluido incompresible que fluye a través de una superficie A normal al flujo. ¿Cuál es el error relativo si la energía cinética específica se calcula a partir de la velocidad *media*? ¿Qué distribución se ajusta más correctamente al modelo de flujo unidimensional? ¿En qué circunstancias se produce un flujo turbulento en una tubería? ¿Qué implicaciones se derivan de la distribución de velocidades con respecto a la medida de caudales y flujos másicos en tuberías?

4.4D Una empresa de manufacturas tiene sin aislar térmicamente una tubería de 170 m (1 1/2 in., *Schedule* 40, acero). El vapor entra a la misma saturado a 0,83 bar de presión manométrica con un flujo másico de 40.000 kg/h. ¿Podría estimar el ahorro de energía que supondría el aislamiento térmico de la tubería? ¿Afectaría el aislamiento a las condiciones de salida del vapor transportado? Explíquelo con detalle. Comente los aspectos económicos más relevantes a la hora de abordar el proyecto de aislamiento y su relación mutua.

4.5D Una fábrica utiliza aire comprimido a la presión de 6 bar (manométrica) para accionar válvulas y otros dispositivos de control neumático. Una *auditoría energética* de la planta ha identificado 10 orificios de 6 mm de diámetro y otros 20 orificios de 0,8 mm en distintos conductos de aire a lo largo de la planta. El caudal de aire que sale por cada orificio puede estimarse en

$$(AC) = 2{,}661\ D^2$$

donde D es el diámetro en mm y el caudal viene en m^3/h. Los compresores de aire de la factoría funcionan 8.760 horas al año ¿Significaría una reducción importante en la potencia consumida por los compresores la reparación de las fugas detectadas? Explíquelo.

4.6D Las presas de *baja altura* (3 a 10 m) que se emplean con frecuencia para controlar el caudal de los ríos, proporcionan

una oportunidad para la producción de energía eléctrica por medio de turbinas hidráulicas. La estimación del potencial hidroeléctrico debe tomar en consideración el desnivel disponible y el caudal del río, los cuales pueden variar considerablemente a lo largo del año. Busque este tipo de datos para un río que pase próximo a su ciudad. A partir de la información conseguida, estime el potencial anual de generación eléctrica para una central hidroeléctrica localizada en dicho río. ¿Coinciden los períodos punta de capacidad de generación eléctrica con los de demanda eléctrica? ¿Recomendaría a la empresa eléctrica local acometer el proyecto de instalación de la central localizada? Explíquelo.

4.7D La Fig. P4.7D muestra un dispositivo experimental empleado para realizar pruebas sobre evaporadores de *carcasa y tubos*. Por ellos circula una mezcla de agua y etilenglicol mientras que, en contacto con la superficie exterior, se evapora un refrigerante. Como muestran las líneas discontinuas de la figura, dos subsistemas proveen de refrigerante y de mezcla de agua–alcohol de modo controlado para que el evaporador funcione en estado estacionario. El subsistema de refrigerante puede suministrar líquido saturado de R134a a temperaturas de hasta –20°C. La máxima velocidad de transferencia de calor prevista entre las dos corrientes es 100 kW. Dibuje esquemas que muestren un diagrama de flujo apropiado para que cada uno de los subsistemas pueda realizar su misión, haciendo constar los equipos necesarios (intercambiadores, bombas, tuberías, etc.) y su interconexión. Para cada componente, detalle las especificaciones preliminares relativas a flujos másicos y velocidades de transferencia de energía. Para el volumen de control que contiene el evaporador, indique qué instrumentos de medida serán necesarios y dónde estarán localizados, de modo que se obtengan datos suficientes para completar los balances de materia y energía.

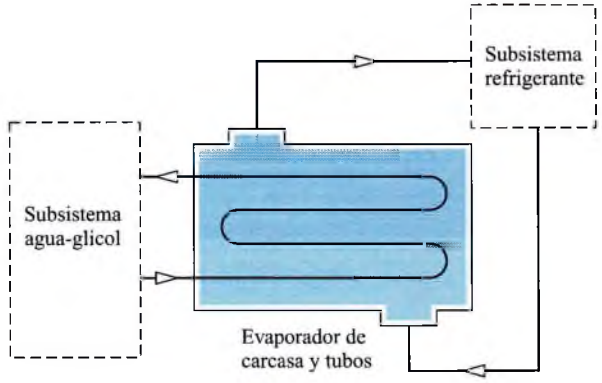


Figura P4.7D

4.8D Las presas de *baja cota* (3 a 10 m), utilizadas a menudo para control de inundaciones en muchos ríos, permiten la producción de electricidad mediante el uso de turbogeneradores hidráulicos. La estimación de este potencial hidroeléctrico debe tener en cuenta el caudal en la cabecera de cada río, que varía considerablemente a lo largo del año. Con datos de las correspondientes cuencas hidrográficas, determine la producción total anual de electricidad de una turbina hidráulica colocada en un río local. ¿Coincidirán el pico de producción de electricidad y el pico de demanda en la zona? ¿Considera recomendable que la empresa eléctrica local utilice esta posibilidad de explotación eléctrica? Analícelo.

4.9D La chimenea de un horno industrial de secado de pinturas descarga 30 m^3/min de productos gaseosos de la combustión, a 240°C. Investigue la posibilidad económica de instalar un intercambiador de calor en la chimenea para calentar aire que se utilizaría para cubrir las necesidades de calefacción de algún espacio de la planta industrial.

EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

5

Introducción...

En lo presentado hasta ahora se ha hecho hincapié en el uso de los principios de conservación de la materia y energía, junto con las relaciones entre propiedades para el análisis termodinámico. En los Caps. 2 a 4 estos fundamentos se han aplicado a situaciones cada vez más complejas. Sin embargo, la aplicación de los principios conservativos no siempre es suficiente y a menudo también se requiere el segundo principio de la Termodinámica para el análisis termodinámico. El ***objetivo de este capítulo*** es introducir este segundo principio. También se consideran un conjunto de deducciones que pueden denominarse corolarios del mismo. La presentación realizada proporciona la base para los desarrollos subsiguientes, en los Caps. 6 y 7, relativos al segundo principio.

objetivo del capítulo

5.1 UTILIZACIÓN DEL SEGUNDO PRINCIPIO

El objetivo de la presente sección es justificar la necesidad y utilidad del segundo principio. La explicación muestra por qué se han enunciado varias formulaciones alternativas del segundo principio en vez de una sola.

DIRECCIÓN DE LOS PROCESOS

De la experiencia de todos los días podemos concluir que los procesos *espontáneos* se desarrollan en determinadas direcciones. Esto puede comprobarse en el análisis de los tres sistemas dibujados en la Fig. 5.1.

- **Sistema a.** Un objeto a la temperatura elevada T_i, puesto en contacto con el aire atmosférico a temperatura T_0, se enfriará con el tiempo hasta alcanzar la temperatura de su entorno, como muestra la Fig. 5.1*a*. De conformidad con el principio de conservación de la energía, la disminución en la energía interna del cuerpo aparecerá como un incremento de la energía interna de su entorno. El proceso inverso no podrá tener lugar *espontáneamente,* aun cuando la energía pudiera conservarse: La energía interna del entorno no puede disminuir espontáneamente de modo que el cuerpo se caliente desde T_0 hasta su temperatura inicial.
- **Sistema b.** El aire acumulado en un depósito cerrado a elevada presión, p_i, fluirá espontáneamente hacia su entorno a menor presión, p_0, si se abre la válvula que los conecta, como se muestra en la Fig. 5.1*b*. Con el tiempo el movimiento del fluido cesará cuando el aire remanente en el depósito alcance la presión de su entorno.

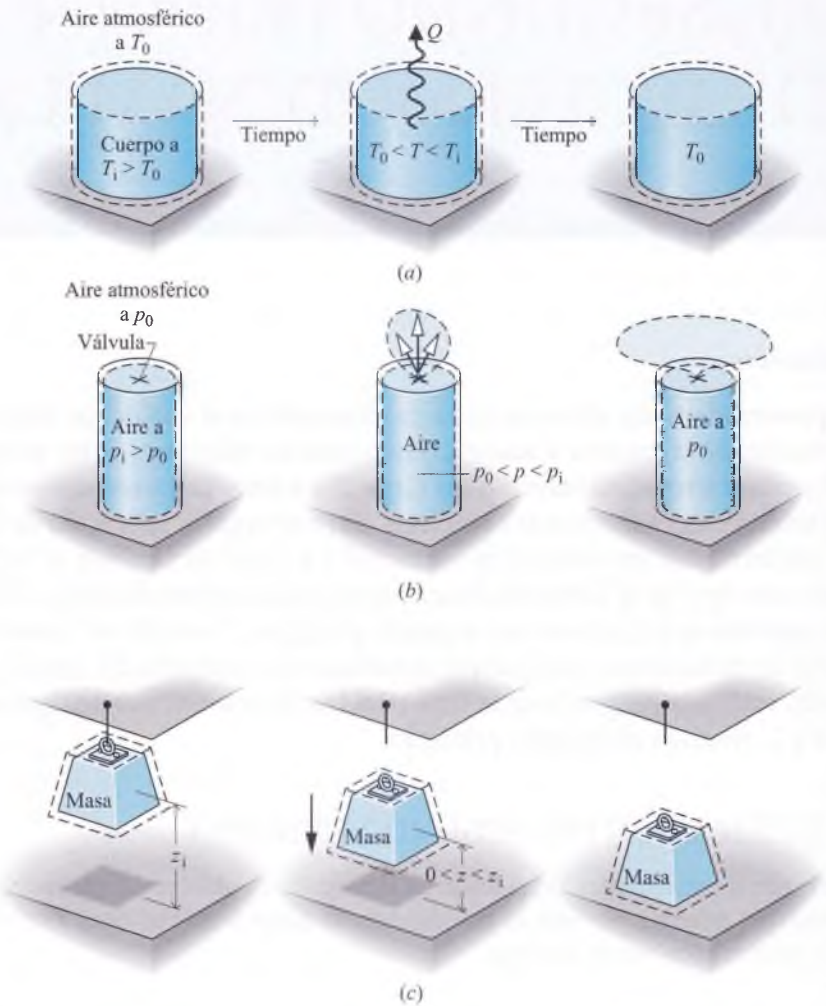


Figura 5.1 Ejemplos de procesos espontáneos y de su evolución hasta el estado de equilibrio con el entorno. (*a*) Transferencia espontánea de calor. (*b*) Expansión espontánea. (*c*) Caída libre.

De acuerdo con la experiencia, resulta claro que el proceso inverso no tendría lugar *de manera espontánea* aún cuando se conservara la energía: El aire no puede fluir espontáneamente desde el entorno a p_0 llenando el depósito y devolviendo la presión del mismo a su valor inicial.

- **Sistema c.** Una masa suspendida por un cable a la altura z_i caerá cuando se libera, como muestra la Fig. 5.1*c*. Cuando alcance el reposo, la energía potencial de la masa en su posición inicial aparecerá como energía interna de la masa y de su entorno, de acuerdo con el principio de conservación de la energía. La masa también alcanzará, con el tiempo, la temperatura de su entorno. El proceso inverso no tendrá lugar *espontáneamente*, aun cuando podría conservarse la energía: La masa no volverá a su posición inicial a menos que reciba ayuda, bien a costa de su energía interna, bien a costa de la del entorno.

En cada uno de los casos considerados la condición inicial del sistema puede restablecerse, pero no a través de procesos espontáneos. Se necesitarán algunos dispositivos auxiliares. Por medio de dichos dispositivos será posible calentar el objeto hasta su temperatura inicial, introducir el aire en el depósito restableciendo su presión inicial, elevar la masa hasta su altura inicial. En cada caso se requerirá un consumo de combustible o energía eléctrica para que los dispositivos auxiliares puedan realizar su función. Como consecuencia se producirá un cambio permanente en el entorno.

Los ejemplos anteriores nos indican que no todo proceso que cumpla el principio de conservación de la energía es viable. De forma general, un balance de energía por sí solo no permite predecir la dirección en que un proceso se desarrollará, ni permite distinguir aquellos procesos que son posibles de aquellos otros que no lo son. En los casos más elementales, como ocurre con los que hemos considerado, la experiencia nos ayuda a deducir tanto si un proceso espontáneo puede ocurrir, como la dirección en que se producirá el cambio. En los casos más complejos, al carecer de experiencia previa sobre ellos o ser ésta incierta, necesitaremos la ayuda de un principio que nos guíe. Esta guía nos la proporciona *el segundo principio.*

Cuando se abandonan a sí mismos, los sistemas tienden a desarrollar cambios espontáneos hasta que alcanzan una condición de equilibrio, tanto internamente como con su entorno. En algunos casos la condición de equilibrio se alcanza rápidamente, en otros sólo se consigue muy lentamente. Por ejemplo, algunas reacciones químicas alcanzan el equilibrio en una fracción de segundo; un cubito de hielo necesitará unos pocos minutos para fundirse; en cambio, una barra de hierro tardará años en oxidarse totalmente. Sea el proceso lento o rápido, el principio de conservación de la energía resultará satisfecho. Sin embargo, este principio por sí solo es insuficiente para determinar cuál será el estado final de equilibrio. Para ello se requerirá otro principio general. También en este caso será *el segundo principio.*

POSIBILIDADES DE LA PRODUCCIÓN DE TRABAJO

Utilizando los procesos espontáneos mostrados en la Fig. 5.1 será posible, al menos en principio, obtener trabajo hasta que se alcance el estado de equilibrio. ***Por ejemplo...*** en vez de permitir que el cuerpo de la Fig. 5.1*a* se enfríe espontáneamente sin producir un resultado útil, su energía puede transferirse en forma de calor a un sistema que, por medio de un ciclo de potencia, desarrolle una producción neta de trabajo (Sec. 2.6). Una vez que el objeto haya alcanzado el equilibrio con su entorno, el proceso cesará. Aún cuando existe una *oportunidad* para producir trabajo en este caso, esta oportunidad se malgastará si se permite que el cuerpo se enfríe espontáneamente sin producir ningún trabajo. Refiriéndonos de nuevo al caso del aire comprimido de la Fig. 5.1*b,* en lugar de permitir que el aire se expanda sin objetivo hacia el entorno, el proceso de flujo podría realizarse a través de una turbina que produzca trabajo. Por lo tanto, en este caso también existe la posibilidad de una producción de trabajo que no se utilizará si el proceso espontáneo no se controla. En el caso de la Fig. 5.1*c,* en vez de permitir que la masa caiga de una forma incontrolada, podríamos hacerla descender gradualmente colocando un eje que nos serviría para elevar otra masa, y así sucesivamente. ▲

La discusión precedente puede resumirse diciendo que cuando existe desequilibrio entre dos sistemas, existe también la posibilidad de desarrollar trabajo que se perderá irremisiblemente si se permite a los sistemas alcanzar el equilibrio de forma incontrolada.

Reconocida esta posibilidad de producir trabajo, podemos todavía plantearnos estas dos cuestiones:

1. ¿Cuál es el valor máximo teórico del trabajo que podría obtenerse?
2. ¿Cuáles son los factores que hacen imposible la realización de esta máxima producción de trabajo?

Que debería existir un valor máximo está totalmente de acuerdo con la experiencia, porque si existiera la posibilidad de desarrollar trabajo de forma ilimitada se oirían pocos comentarios a causa de la preocupación por el agotamiento de los recursos energéticos fósiles. También está de acuerdo con la experiencia la idea de que incluso los mejores dispositivos estarán sujetos a factores que, como en el caso del rozamiento, impiden la producción del máximo trabajo teórico. El segundo principio de la Termodinámica proporciona medios para determinar este máximo teórico y evaluar cuantitativamente los factores que imposibilitan su obtención.

ASPECTOS DEL SEGUNDO PRINCIPIO

La discusión precedente se resume diciendo que el segundo principio y las deducciones que pueden obtenerse de él son útiles porque nos proporcionan medios para

1. predecir la dirección de los procesos,
2. establecer las condiciones de equilibrio,
3. determinar las mejores prestaciones *teóricas* de ciclos, motores y otros dispositivos,
4. evaluar cuantitativamente los factores que impiden alcanzar en la práctica dicho nivel ideal de prestaciones.

Otros usos adicionales del segundo principio incluyen su papel en

5. la definición de una escala de temperatura independiente de la sustancia termométrica empleada,
6. el desarrollo de procedimientos para evaluar propiedades como u y h en función de otras que pueden obtenerse más fácilmente por vía experimental.

Los científicos e ingenieros han encontrado muchas otras aplicaciones del segundo principio y de sus consecuencias. También se aplica en economía, filosofía y otras áreas muy alejadas de la Termodinámica técnica.

Los seis puntos enumerados deben entenderse como diferentes aspectos del segundo principio de la Termodinámica, y no como ideas independientes y no relacionadas. Sin embargo, dada la gran variedad de estas ideas tópicas, debe ser fácil comprender por qué no existe una única formulación del segundo principio que explique todas y cada una de ellas con claridad. Existen varias formulaciones alternativas, aunque equivalentes, del segundo principio. En la siguiente sección se introducen dos de dichas formulaciones que serán el *punto de partida* para nuestro estudio de este principio y de sus consecuencias. Aunque la relación exacta de estas formulaciones particulares con cada uno de los aspectos adicionales de dicho principio puede no ser evidente de inmediato, todos ellos son demostrables a partir de estas formulaciones y de sus corolarios. Resulta importante añadir que el segundo principio se ha cumplido infaliblemente cuando una de sus consecuencias ha sido comprobada directa o indirectamente por experimentación. De acuerdo con esto, el soporte del segundo principio de la Termodinámica, como el del resto de las leyes físicas, es la evidencia experimental.

5.2 FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO

De entre las muchas formulaciones del segundo principio, dos son las más frecuentemente utilizadas en la Termodinámica técnica: la formulación de *Clausius* y la de *Kelvin–Planck*. El objetivo de esta sección es el de presentar estas dos formulaciones y demostrar que son equivalentes entre sí.

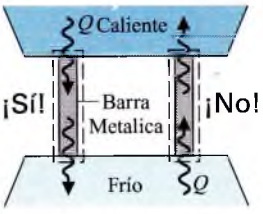
La formulación de Clausius ha sido seleccionada como punto de partida para el estudio del segundo principio y de sus consecuencias, porque está de acuerdo con la experiencia y por lo tanto resulta más fácil de aceptar. Aunque algo más abstracta, la formulación de Kelvin–Planck tiene la ventaja de que proporciona caminos que permiten llegar a deducciones importantes del segundo principio, cuando se estudian sistemas que desarrollan ciclos termodinámicos. Una de estas deducciones, la desigualdad de Clausius (Sec. 6.1), nos conduce directamente a la definición de la propiedad entropía y a formulaciones del segundo principio convenientes para el análisis de sistemas cerrados y volúmenes de control que experimentan procesos no necesariamente cíclicos.

LA FORMULACIÓN DE CLAUSIUS DEL SEGUNDO PRINCIPIO

formulación de Clausius

La ***formulación de Clausius*** del segundo principio puede expresarse como sigue: *Es imposible la existencia de un sistema que pueda funcionar de modo que su único efecto sea una transferencia de energía mediante calor de un cuerpo frío a otro más caliente.*

La formulación de Clausius no excluye la posibilidad de transferir energía mediante calor desde un cuerpo frío a otro caliente, pues esto es lo que ocurre en los frigoríficos y en las bombas de calor. Sin embargo, como sugieren las palabras "único efecto" en la formulación, cuando ocurre una transferencia de calor desde el cuerpo frío al caliente, debe existir en el sistema *otro efecto*, a través del cual se produce la transferencia de calor, bien en su entorno, o bien en ambos. Si el sistema opera según un ciclo termodinámico, su estado inicial se restablecerá después de cada ciclo, por lo cual el único lugar que debe examinarse para buscar *otros* efectos es su entorno. Por ejemplo, la refrigeración de una casa se realiza por medio de máquinas frigoríficas, las cuales son accionadas por motores eléctricos que requieren trabajo del entorno para funcionar. La formulación de Clausius implica que es imposible construir un ciclo de refrigeración que funcione sin un consumo de trabajo.



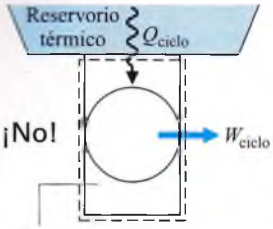
LA FORMULACIÓN DE KELVIN-PLANCK DEL SEGUNDO PRINCIPIO

reservorio o foco térmico

Antes de presentar la formulación de Kelvin–Planck del segundo principio, debemos introducir el concepto de ***reservorio o foco térmico***. Un reservorio térmico, o simplemente un reservorio o foco, es una clase especial de sistema cerrado que se mantiene siempre a temperatura constante, aun cuando se le ceda o quite energía por transferencia de calor. Un reservorio es una idealización, desde luego, pero este tipo de sistema puede conseguirse de forma aproximada de varios modos: la atmósfera terrestre, grandes masas de agua (lagos, océanos), un gran bloque de cobre, etc. Otro ejemplo de reservorio es un sistema constituido por dos fases: aun cuando la relación entre las masas de las dos fases presentes cambia al calentarse o enfriarse el sistema a presión constante, la temperatura permanecerá constante mientras coexistan ambas fases. Las propiedades extensivas de un reservorio térmico, como la energía interna, pueden cambiar en su interacción con otros sistemas aun cuando la temperatura del reservorio se mantiene constante.

formulación de Kelvin-Planck

Habiendo introducido el concepto de reservorio térmico, la ***formulación de Kelvin–Planck*** del segundo principio puede expresarse como sigue: *Es imposible construir un sistema*



Sistema que desarrolla un ciclo termodinámico

que, operando según un ciclo termodinámico, ceda una cantidad neta de trabajo a su entorno mientras recibe energía por transferencia de calor procedente de un único reservorio térmico. El enunciado de Kelvin–Planck no niega la posibilidad de que un sistema produzca una cantidad neta de trabajo a partir de una transferencia de calor procedente de un solo foco. Sólo niega la posibilidad de que este sistema funcione según un ciclo termodinámico.

El enunciado de Kelvin–Planck puede expresarse analíticamente. Para ello, estudiemos un sistema que desarrolla un ciclo a la vez que intercambia energía en forma de calor con un único foco. El primer y segundo principios imponen restricciones:

- El principio de conservación de la energía impone una restricción sobre las *cantidades* de trabajo neto y calor neto intercambiados *por todo* ciclo. Según la Ec. 2.40

$$W_{ciclo} = Q_{ciclo}$$

  En otras palabras, el trabajo neto realizado por (o sobre) el sistema que desarrolla un ciclo es igual al calor neto transferido al (o desde) el sistema. Para la discusión que sigue es particularmente importante tener en cuenta que si W_{ciclo} es negativo, entonces Q_{ciclo} también es negativo. Es decir, si existe una transferencia neta de energía *al* sistema en forma de trabajo durante el ciclo, entonces existirá una transferencia neta de igual cantidad de energía por calor *desde* el sistema durante el ciclo.

- El ciclo también debe satisfacer una restricción impuesta por el segundo principio que se refiere a la *dirección* de dichos intercambios de energía: de acuerdo con el enunciado de Kelvin–Planck, un sistema que desarrolla un ciclo comunicado térmicamente con un único foco *no puede* transferir una cantidad neta de trabajo a su entorno. Es decir, el trabajo neto del ciclo *no puede ser positivo.* No obstante, el enunciado de Kelvin–Planck no niega la posibilidad de que ocurra una transferencia neta de trabajo al sistema durante el ciclo o de que el trabajo neto sea nulo.

Estas deducciones pueden resumirse como sigue:

$$W_{ciclo} \leq 0 \qquad \text{(un único foco)} \tag{5.1}$$

donde las palabras *un único foco* se añaden para enfatizar que el sistema sólo está comunicado térmicamente con un único foco mientras se ejecuta el ciclo. Combinando la Ec. 5.1 con $W_{ciclo} = Q_{ciclo}$ se obtiene que $Q_{ciclo} \leq 0$. Cada una de estas desigualdades puede ser vista como la expresión analítica del enunciado de Kelvin–Planck del segundo principio de la Termodinámica. Interpretaremos la desigualdad de la Ec. 5.1 en la Sec. 5.4.1.

DEMOSTRACIÓN DE LA EQUIVALENCIA DE LOS ENUNCIADOS DE CLAUSIUS Y KELVIN-PLANCK

La equivalencia de las formulaciones de Clausius y Kelvin–Planck puede demostrarse comprobando que la violación de cualquiera de ellas implica la violación de la otra. Que la violación del enunciado de Clausius implica una violación del enunciado de Kelvin–Planck se demuestra utilizando la Fig. 5.2, en la que se han dibujado un reservorio caliente, otro frío y dos sistemas. El sistema de la izquierda transfiere energía Q_F del foco frío al caliente mediante un flujo de calor sin producir otros efectos, lo cual *viola el enunciado de Clausius.* El sistema de la derecha funciona cíclicamente recibiendo una cantidad de calor Q_C (mayor que Q_F) del reservorio caliente, evacuando Q_F al foco frío y produciendo un trabajo neto

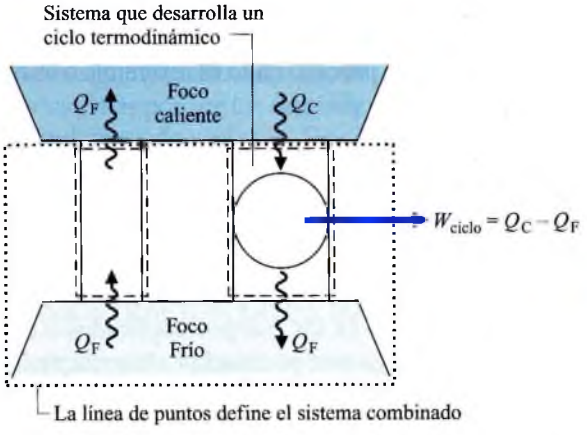


Figura 5.2 Esquema empleado para demostrar la equivalencia de los enunciados de Clausius y Kelvin–Planck del segundo principio.

W_{ciclo} hacia su entorno. Los flujos de energía mostrados en la Fig. 5.2 se consideran positivos en las direcciones que indican las flechas.

Considérese ahora el sistema *combinado* limitado por la línea de puntos en la Fig. 5.2, que consiste en el foco frío y los dos dispositivos. Puede entenderse que el sistema combinado opera según un ciclo, pues una de sus partes desarrolla un ciclo y las otras dos no experimentan ningún cambio de estado. Por otra parte, el sistema combinado recibe una cantidad de energía ($Q_C - Q_F$) por transferencia de calor desde un único foco, el foco caliente, y produce una cantidad equivalente de trabajo. De acuerdo con este resultado, el sistema combinado viola el enunciado de Kelvin–Planck. Por tanto, una violación del enunciado de Clausius implica una violación del enunciado de Kelvin–Planck. La equivalencia de las dos formulaciones del segundo principio sólo quedará demostrada completamente cuando se demuestre también que una violación del enunciado de Kelvin–Planck implica una violación del enunciado de Clausius. Esto se deja como ejercicio.

5.3 IDENTIFICACIÓN DE IRREVERSIBILIDADES

Uno de los usos más importantes del segundo principio en ingeniería es el de determinar las mejores prestaciones teóricas de los sistemas. Comparando la prestación real con el óptimo teórico puede alcanzarse un mejor discernimiento de las posibilidades potenciales de mejora. Como puede suponerse, el mejor funcionamiento se analiza mediante procesos idealizados. En esta sección se presentan estos procesos y se distinguen de los procesos reales que suponen *irreversibilidades*.

5.3.1 PROCESOS IRREVERSIBLES

procesos reversibles e irreversibles

Se dice que un proceso es ***irreversible*** si, una vez que el proceso ha tenido lugar, resulta imposible devolver al sistema y a todas las partes del entorno a sus respectivos estados iniciales. Un proceso es ***reversible*** si ambos, sistema y entorno, pueden devolverse a sus estados iniciales. Los procesos irreversibles son el objeto de la presente discusión. Los procesos reversibles serán analizados en la Sec. 5.3.2.

A un sistema que ha sufrido un proceso irreversible no le es necesariamente imposible volver a su estado inicial. Sin embargo, si lo hiciera, entonces sería imposible devolver también al entorno al estado en que se encontraba inicialmente. Como se verá a continuación,

el segundo principio puede emplearse para establecer si ambos, sistema y entorno, pueden devolverse a su estado inicial después de que haya tenido lugar un proceso. Es decir, el segundo principio puede utilizarse para determinar si un proceso dado es reversible o irreversible.

IRREVERSIBILIDADES

Resulta evidente, a partir de la discusión del enunciado de Clausius del segundo principio, que cualquier proceso que implique una transferencia espontánea de calor desde un cuerpo caliente a otro frío es irreversible. En caso contrario sería posible devolver esta energía del cuerpo frío al caliente sin producir otro efecto en los cuerpos implicados o en su entorno. Sin embargo, el enunciado de Clausius niega esta posibilidad. Además de la transferencia de calor espontánea, los procesos que involucren cualquier otra clase de suceso espontáneo son irreversibles, por ejemplo, la expansión incontrolada de un gas o de un líquido. Hay otros muchos efectos cuya sola presencia en un proceso define su irreversibilidad. El rozamiento, la resistencia eléctrica, la histéresis y la deformación inelástica son ejemplos importantes. En resumen, los procesos irreversibles incluyen una o más de las siguientes ***irreversibilidades***:

irreversibilidades

1. Transferencia de calor a través de una diferencia finita de temperaturas.
2. Expansión libre de un gas o líquido hasta una presión más baja.
3. Reacción química espontánea.
4. Mezcla espontánea de sustancias con diferente composición o estado.
5. Rozamiento —tanto de deslizamiento como de viscosidad en el seno de un fluido.
6. Flujo de corriente eléctrica a través de una resistencia.
7. Magnetización o polarización con histéresis.
8. Deformación inelástica.

Aunque la lista anterior no es exhaustiva, sí sugiere que *todos los procesos reales son irreversibles*. Es decir, todo proceso involucra efectos como los mencionados, tanto si son procesos naturales como si son procesos desarrollados en dispositivos construidos, desde el mecanismo más simple hasta la más compleja planta industrial. El término "irreversibilidad" será utilizado para identificar cualquiera de estos efectos. La lista dada previamente comprende algunas de las irreversibilidades que aparecen con mayor frecuencia.

A medida que un sistema desarrolla un proceso las irreversibilidades podrán aparecer dentro del sistema y/o en su entorno, aunque en ciertos casos pueden estar localizadas predominantemente en un sitio o en otro. Para muchos análisis resulta conveniente dividir las irreversibilidades presentes en dos clases. Las ***irreversibilidades internas*** serán aquellas que ocurran dentro del sistema. Las ***irreversibilidades externas*** serán aquellas otras que ocurran en el entorno, a menudo en el entorno inmediato. Como esta distinción depende sólo de la localización de la frontera, existe cierta arbitrariedad en la clasificación, por cuanto, extendiendo la frontera para abarcar una parte del entorno, todas las irreversibilidades llegarían a ser "internas." Sin embargo, esta distinción entre las irreversibilidades resulta muy útil como comprobaremos en desarrollos posteriores.

irreversibilidades internas y externas

Los ingenieros deben ser capaces de reconocer las irreversibilidades, evaluar su influencia y desarrollar medios prácticos para reducirlas. Sin embargo, el funcionamiento de ciertos sistemas, como los frenos, se basa en los efectos del rozamiento u otras irrever-

sibilidades. La necesidad de alcanzar ritmos rentables de producción, velocidades elevadas de transferencia de calor, aceleraciones rápidas, etc., implica la presencia de irreversibilidades significativas. Además, las irreversibilidades se toleran hasta cierto punto en todos los sistemas porque los cambios de diseño y operación requeridos para reducirlas llegarían a ser demasiado costosos. De acuerdo con esto, aunque pueda conseguirse una mejora en la eficiencia termodinámica reduciendo las irreversibilidades, los pasos encaminados en esta dirección están limitados por un número de factores prácticos, a menudo relacionados con los costes.

DEMOSTRACIÓN DE LA IRREVERSIBILIDAD

Siempre que cualquier irreversibilidad esté presente en un proceso, éste será necesariamente irreversible. No obstante, puede *demostrarse* que el proceso es irreversible empleando la formulación de Kelvin–Planck del segundo principio mediante el procedimiento siguiente: (1) Suponga que existe una forma de devolver al sistema y al entorno a sus respectivos estados iniciales. (2) Demuestre que, como consecuencia de dicha hipótesis, será posible idear un ciclo que produzca trabajo a partir del calor tomado de un reservorio simple y sin que tenga lugar ningún otro efecto. Como el enunciado de Kelvin–Planck niega la existencia de dicho ciclo, la hipótesis inicial debe ser errónea y de ello se sigue que el proceso es irreversible.

Por ejemplo... utilizaremos el enunciado de Kelvin–Planck para demostrar la irreversibilidad de un proceso con rozamiento. Considérese un sistema consistente en un bloque de masa m y un plano inclinado. El bloque, que inicialmente está en reposo en la parte superior del plano inclinado, comienza a deslizar hacia abajo y se detiene a una altura menor. No hay transferencia de calor significativa entre el sistema y el entorno durante el proceso.

Aplicando el balance de energía para sistemas cerrados

$$(U_f - U_i) + mg(z_f - z_i) + (\mathrm{EC}_f - \mathrm{EC}_i)^{0} = Q^{0} - W^{0}$$

o

$$U_f - U_i = mg(z_i - z_f)$$

donde U representa la energía interna del sistema plano-bloque y z es la altura del bloque. Así, el rozamiento entre el plano y el bloque durante el proceso actúa convirtiendo la energía potencial perdida por el bloque en energía interna del conjunto. Puesto que no se producen interacciones de calor o trabajo entre el sistema y su entorno, las condiciones del entorno permanecen invariables a lo largo del proceso. Esto permite centrar la atención en la demostración de que el proceso es irreversible.

Cuando el bloque queda en reposo después de deslizar por el plano, su altura es z_f y la energía interna del sistema plano-bloque es U_f. Para demostrar que el proceso es irreversible usando el enunciado de Kelvin-Planck, tomemos la condición del sistema mostrada en la Fig. 5.3a como el estado inicial de un ciclo formado por tres procesos. Imaginemos que disponemos de un conjunto cable-polea y un foco térmico para llevar a cabo la demostración.

Proceso 1: Consideremos que el proceso inverso puede tener lugar sin variación en el entorno. Es decir, tal y como se ve en la Fig. 5.3b, consideremos que el bloque vuelve espontáneamente a su posición inicial y que la energía interna del

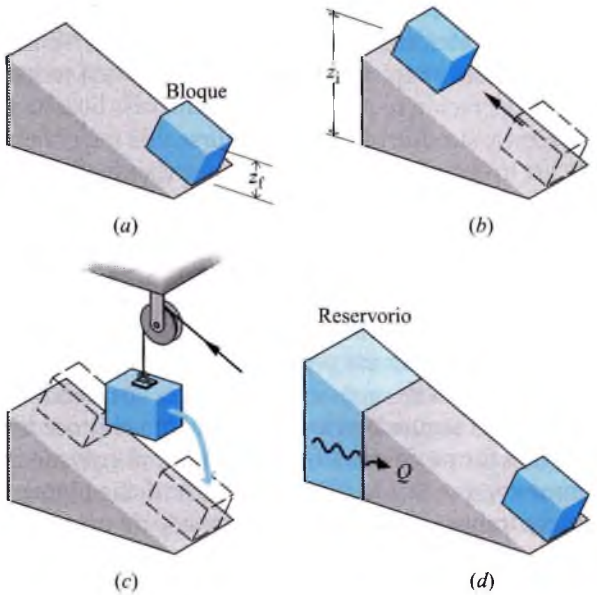


Figura 5.3 Figura usada para demostrar la irreversibilidad de un proceso con rozamiento.

sistema decrece a su valor inicial, U_i. (Este es el proceso cuya imposibilidad queremos demostrar.)

Proceso 2: Como se ve en la Fig. 5.3c, se usa el sistema cable-polea para bajar el bloque de z_i a z_f, permitiendo que la pérdida de energía potencial sirva para realizar trabajo elevando otra masa localizada en el entorno. El trabajo realizado por el sistema será igual a la energía potencial perdida por el bloque: $mg(z_i - z_f)$.

Proceso 3: La energía interna del sistema puede incrementarse desde U_i hasta U_f poniéndolo en comunicación con el reservorio, tal y como se ve en la Fig. 5.3d. La transferencia de calor requerida será: $Q = U_f - U_i$. O también a partir del resultado del balance de energía del sistema visto antes: $Q = mg(z_i - z_f)$. Al final de este proceso el bloque está de nuevo a una altura z_f y la energía interna del sistema bloque-plano ha vuelto a ser U_f.

El resultado neto de este ciclo es sacar energía de un único foco mediante calor y producir una cantidad igual de trabajo. No hay ningún otro efecto. Sin embargo, tal ciclo es imposible según el enunciado de Kelvin-Planck. Puesto que tanto el calentamiento del sistema por el foco (Proceso 3) como el descenso de la masa mediante el conjunto cable-polea, a la vez que se produce trabajo (Proceso 2) son posibles, se puede concluir que es el Proceso 1 el que es imposible. ▲

El desarrollo de este ejemplo también puede emplearse para demostrar la irreversibilidad de los procesos que supongan calor transferido a través de una diferencia finita de temperaturas, la expansión libre de un gas o líquido hasta una presión menor, o bien algún otro de los efectos de la lista anterior. No obstante, en muchos casos el uso del enunciado de Kelvin–Planck para demostrar la irreversibilidad de los procesos es engorroso. Normalmente es más fácil utilizar el concepto de *generación de entropía* (Sec. 6.5).

5.3.2 PROCESOS REVERSIBLES

El proceso de un sistema es *reversible* si el sistema y todas las partes de su entorno pueden devolverse exactamente a sus estados iniciales, después de que el proceso haya tenido lugar. Tras la discusión realizada sobre los procesos irreversibles, resulta evidente que los procesos reversibles son puramente hipotéticos. No pueden ser reversibles, lógicamente, los procesos que suponen una transferencia espontánea de calor a través de una diferencia finita de temperatura, los de expansión libre de un gas o líquido, los de rozamiento, o los procesos que involucren cualquier efecto disipativo de los comentados antes. En el sentido estricto de la palabra, un proceso reversible es aquel que es ejecutado *perfectamente*.

Todos los procesos reales son irreversibles. Los procesos reversibles no ocurren. Pese a ello, ciertos procesos reales son aproximadamente reversibles. El paso de un gas a través de una tobera o un difusor, diseñados apropiadamente, es un ejemplo de ello (Sec. 6.8). Pueden construirse muchos otros dispositivos cuya operación se aproxime al funcionamiento reversible, tomando medidas que reduzcan significativamente las irreversibilidades (tales como lubricar las superficies para disminuir el rozamiento). Un proceso reversible es el *caso límite* en el que las irreversibilidades, tanto internas como externas, se han reducido más y más.

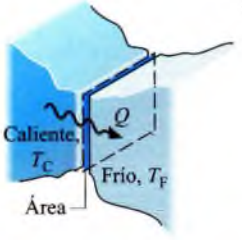
Aunque los procesos reversibles no ocurren en la práctica, podemos imaginar numerosos procesos de este tipo. Consideremos tres ejemplos.

1. Un ejemplo particular y elemental es el de un péndulo que oscila en el vacío. El movimiento del péndulo se aproxima tanto más a la reversibilidad cuanto más se reduzca el rozamiento en el pivote. En el límite, cuando el rozamiento desapareciera, los estados del péndulo y de su entorno se restablecerían completamente al final de cada período del movimiento. Por definición, un proceso así es reversible.



2. Un sistema constituido por un gas que se comprime y expande alternativamente en un dispositivo cilindro–pistón es otro ejemplo. Para simplificar, supondremos que no existe rozamiento entre el pistón y las paredes del cilindro, ni intercambio de calor con el entorno. Con un incremento muy pequeño de la presión externa el pistón comprimiría el gas levemente. En cada volumen intermedio, durante la compresión, las propiedades intensivas T, p, v, etc., serían uniformes. De este modo, el gas pasaría a través de una serie sucesiva de estados de equilibrio. Con una pequeña disminución de la presión exterior el pistón se movería lentamente al expandirse el gas. Para cada volumen intermedio, durante la expansión, las propiedades intensivas del gas tomarían los mismos valores uniformes que tenían en la etapa correspondiente durante la compresión. Cuando el volumen del gas regresara a su valor inicial, todas sus propiedades quedarían restablecidas también a sus correspondientes valores iniciales. El trabajo realizado *sobre* el gas durante la compresión sería igual al trabajo realizado *por* el gas durante la expansión. Si el trabajo intercambiado por el sistema y el entorno fuera transmitido a, y recibido desde, un dispositivo masa–polea sin rozamiento o un sistema equivalente, no existiría tampoco cambio neto en el entorno. Este proceso sería reversible. Por el contrario, si el gas fuese comprimido rápidamente, la presión cerca de la cara interna del pistón sería mayor que en otras zonas del gas más alejadas. También podrían presentarse variaciones espaciales en otras propiedades intensivas. Los estados intermedios del proceso de compresión no serían por tanto estados de equilibrio. En consecuencia, aun cuando el





gas recuperara su estado inicial sin irreversibilidades adicionales, se tendría que el trabajo requerido para comprimir el gas habría sido mayor que el realizado sobre el entorno en el correspondiente proceso de expansión. Como el entorno sufriría un cambio neto permanente, cabe concluir que el proceso de compresión sería irreversible.

3. Como ejemplo final de proceso reversible, considérense dos cuerpos de temperatura diferente que pueden comunicarse térmicamente. Con una diferencia *finita* de temperatura entre ellos, tendría lugar un proceso espontáneo de transferencia de calor que, como se ha comentado previamente, sería irreversible. Puede esperarse que la importancia de esta irreversibilidad disminuya cuando se reduce la diferencia de temperatura, y éste es el caso. Así como la diferencia de temperatura entre los dos cuerpos se acercara a cero, el proceso de transferencia de calor se aproximaría a la reversibilidad. A partir de la discusión sobre los modos de transferencia de calor, realizada en la Sec. 2.42, sabemos que el intercambio de una cantidad finita de energía mediante calor, entre dos cuerpos cuya temperatura sólo difiere ligeramente, requerirá una cantidad de tiempo considerable, una gran superficie de intercambio, o ambas cosas. Por tanto, para que un proceso de transferencia de calor se aproxime a la reversibilidad se necesitaría una cantidad infinita de tiempo y/o una superficie infinita de intercambio.

5.3.3 PROCESOS INTERNAMENTE REVERSIBLES

proceso internamente reversible

En un proceso irreversible, las irreversibilidades se presentan en el sistema, en su entorno, o en ambos. Un proceso reversible es aquel en el que no se presentan irreversibilidades internas *ni* irreversibilidades externas. Un concepto relacionado, útil para muchas de las discusiones siguientes, es el de ***proceso internamente reversible***. Se dice que un sistema ha experimentado un proceso internamente reversible si no ocurre nada dentro del sistema que haga el proceso irreversible: *No hay irreversibilidades internas*. Sin embargo, las irreversibilidades pueden localizarse en el entorno, como cuando existe una transferencia de calor entre una porción de la frontera del sistema, que está a una temperatura, y el entorno, que está a otra.

En cada uno de los estados intermedios de un proceso internamente reversible de un sistema cerrado todas las propiedades intensivas son uniformes en todas las partes de cada fase presente. Es decir, la temperatura, la presión, el volumen específico y otras propiedades intensivas no varían con la posición. Si existiera una variación espacial de la temperatura, por ejemplo, existiría una tendencia espontánea hacia una transferencia de energía por conducción *dentro* del sistema en la dirección de temperatura decreciente. La reversibilidad, sin embargo, requiere que no se presenten procesos espontáneos. A partir de estas consideraciones puede concluirse que un proceso internamente reversible consiste en una serie de estados de equilibrio: es un proceso de cuasiequilibrio. Para evitar el uso de dos términos que se refieren a la misma cosa, en las discusiones subsiguientes nos referiremos a *cualquiera* de dichos procesos como procesos internamente reversibles.

El uso del concepto de proceso internamente reversible en Termodinámica es comparable a las idealizaciones que se hacen a menudo en Mecánica: masa puntual, polea sin rozamiento, viga rígida, y otros. De la misma forma que éstos se utilizan para facilitar el análisis y alcanzar modelos simplificados, se pueden obtener modelos termodinámicos simples de situaciones complejas sin más que utilizar procesos internamente reversibles. Los cálculos iniciales se basan a menudo en procesos internamente reversibles. Los resultados calculados pueden ajustarse más tarde con eficiencias o factores de corrección para

obtener estimaciones razonables de las prestaciones reales en distintas condiciones de operación. Los procesos internamente reversibles también son útiles para determinar las mejores prestaciones termodinámicas de los sistemas.

El concepto de proceso internamente reversible puede emplearse para mejorar la definición de foco térmico introducida en la Sec. 5.2. En las siguientes discusiones supondremos que no se presentan irreversibilidades internas en un foco térmico. De acuerdo con esto, todo proceso experimentado por un foco térmico será un proceso internamente reversible.

5.4 APLICACIÓN DEL SEGUNDO PRINCIPIO A LOS CICLOS TERMODINÁMICOS

En esta sección se presentan importantes aplicaciones del segundo principio relativas a los ciclos de potencia y a los ciclos de refrigeración y bomba de calor. Estos resultados facilitarán nuestra comprensión de las implicaciones de dicho principio y proporcionarán la base para las importantes deducciones introducidas en las secciones siguientes. Para mantener la presentación en un nivel introductorio, de momento sólo consideraremos sistemas que desarrollan ciclos termodinámicos mientras se comunican térmicamente con *dos* reservorios térmicos. Dado que se requiere cierta familiaridad respecto a los ciclos termodinámicos, resulta recomendable revisar ahora la Sec. 2.6, donde se consideraban los ciclos desde la perspectiva del principio de conservación de la energía y donde se introducían los conceptos de rendimiento térmico para los ciclos de potencia y de coeficiente de operación para los ciclos de refrigeración y bomba de calor.

5.4.1 INTERPRETACIÓN DEL ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK

Volvamos a la Ec. 5.1, forma analítica del enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio, con el objetivo de demostrar que los signos "menor que" e "igual a" de dicha ecuación corresponden a la presencia y ausencia de irreversibilidades, respectivamente.

Consideremos un sistema que realiza un ciclo intercambiando energía mediante calor con un único foco, como se ve en la Fig. 5.4. El trabajo es entregado al, o recibido del, conjunto masa-polea localizado en el entorno. Un volante, muelle o algún otro dispositivo puede realizar la misma función. En posteriores aplicaciones de la Ec. 5.1 las irreversibilidades que merecerán nuestra atención serán aquellas que ocurran en el *interior* del sistema (irreversibilidades internas). Para eliminar factores extraños en estas aplicaciones se supondrá, por tanto, que éstas serán las únicas irreversibilidades que pueden presentarse. En consecuencia, el dispositivo masa–polea, volante, u otro cualquiera al que se cede trabajo, o del que se recibe trabajo, será idealizado como libre de irreversibilidades. Ya se ha indicado previamente que los focos térmicos no presentan irreversibilidades.

Para demostrar la correspondencia de los signos "menor que" e "igual a" de la Ec. 5.1 con la presencia y ausencia de irreversibilidades, respectivamente, considérese un ciclo que opera según muestra la Fig. 5.4 y al que le es aplicable la igualdad. Al acabar cada ciclo:

- El sistema debe volver necesariamente a su estado inicial.
- Como $W_{\text{ciclo}} = 0$, no debe existir un cambio *neto* en la elevación de la masa utilizada para almacenar energía en el entorno.
- Como $W_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}}$, se deduce que $Q_{\text{ciclo}} = 0$, y por tanto tampoco existirá un cambio *neto* en las condiciones del foco.

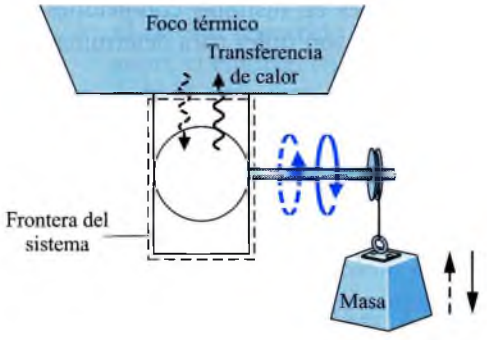


Figura 5.4 Representación de un sistema que realiza un ciclo mientras intercambia energía mediante un flujo de calor con un único foco térmico.

Así, el sistema y todos los elementos del entorno deben volver exactamente a sus respectivas condiciones iniciales. Un ciclo como éste es reversible por definición. De acuerdo con ello, no pueden existir irreversibilidades ni en el sistema ni en su entorno. Se deja como ejercicio el demostrar lo recíproco: si un ciclo ocurre reversiblemente, entonces es aplicable el signo de igualdad. Como un ciclo es, bien reversible, bien irreversible, se deduce que el signo de desigualdad implica la presencia de irreversibilidades. A la inversa, la desigualdad debe ser utilizada siempre que las irreversibilidades estén presentes.

La Ec. 5.1 se emplea en las secciones siguientes para obtener una serie de deducciones importantes. En cada una de estas aplicaciones se supondrán las idealizaciones utilizadas en la discusión anterior: el reservorio térmico y la porción del entorno con el que se realiza el intercambio de trabajo están libres de irreversibilidades. Esto permite que el signo "menor que" se asocie a las irreversibilidades *dentro* del sistema de interés. El signo "igual" se empleará únicamente cuando no se presenten irreversibilidades de ningún tipo.

5.4.2 CICLOS DE POTENCIA QUE INTERACCIONAN CON DOS FOCOS

A partir del enunciado de Kelvin–Planck del segundo principio puede deducirse una limitación significativa en el rendimiento de los sistemas que desarrollan ciclos de potencia. Considérese la Fig. 5.5, que muestra un sistema que ejecuta un ciclo mientras está en contacto térmicamente con dos focos térmicos, un foco caliente y otro frío, y desarrolla un trabajo neto positivo W_{ciclo}. El rendimiento térmico del ciclo es

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F}{Q_C} \tag{5.2}$$

donde Q_C es la cantidad de energía recibida por el sistema del foco caliente por transferencia de calor y Q_F es la cantidad de energía cedida por el sistema al foco frío por transferencia de calor. El sentido positivo de las transferencias de energía viene indicado por la dirección de las flechas señaladas en la Fig. 5.5.

Si el valor de Q_F fuera nulo, el sistema de la Fig. 5.5 podría retirar la energía Q_C del reservorio caliente y producir idéntica cantidad de trabajo mientras desarrolla el ciclo. El rendimiento térmico de un ciclo como éste tendría un valor igual a la unidad (100%). Sin embargo, este modo de operación violaría el enunciado de Kelvin–Planck y por tanto no está permitido. Así, resulta que para cualquier sistema que ejecute un ciclo de potencia que funcione entre dos reservorios, sólo una porción del calor recibido Q_C podrá ser transformada en trabajo, y la restante, Q_F, deberá descargarse por transferencia de calor al foco frío. Es decir, el rendimiento térmico deberá ser menor que el 100%. Para alcanzar esta

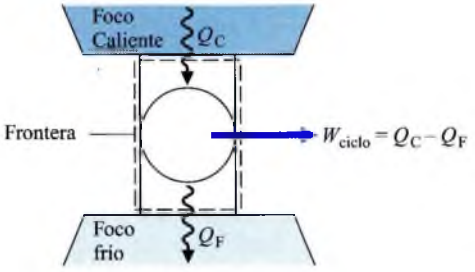


Figura 5.5 Representación de un sistema que desarrolla un ciclo de potencia mientras intercambia energía con dos focos por transferencia de calor.

conclusión *no* ha sido necesario (1) ni identificar la naturaleza de la sustancia contenida por el sistema, (2) ni especificar la serie concreta de procesos que constituyen el ciclo, (3) ni indicar si los procesos son procesos reales o procesos ideales. La conclusión de que el rendimiento térmico debe ser menor que el 100% se aplica a *todos* los ciclos de potencia cualesquiera que sean los detalles de su operación. Esto puede entenderse como un corolario del segundo principio. Veremos otros corolarios a continuación.

Corolarios de Carnot. Como ningún ciclo de potencia puede tener un rendimiento térmico del 100%, resultará de interés determinar si existe un rendimiento máximo teórico. El rendimiento máximo teórico de los sistemas que desarrollan ciclos de potencia mientras intercambian calor con dos reservorios térmicos a diferentes temperaturas será evaluado en la Sec. 5.6 partiendo de los dos siguientes corolarios del segundo principio, llamados ***corolarios de Carnot.***

corolarios de Carnot

- *El rendimiento térmico de un ciclo de potencia irreversible es siempre menor que el rendimiento térmico de un ciclo de potencia reversible cuando ambos operan entre los dos mismos focos térmicos.*
- *Todos los ciclos de potencia reversibles que operan entre los dos mismos focos térmicos tienen el mismo rendimiento térmico.*

Se considera que un ciclo es *reversible* si no existen irreversibilidades en el sistema cuando éste desarrolla el ciclo y las transferencias de calor entre el sistema y los focos ocurren reversiblemente.

La idea que subyace en el primer corolario de Carnot está de acuerdo con las expectativas procedentes de la discusión sobre el segundo principio realizada hasta ahora. Es decir, la presencia de irreversibilidades durante la ejecución de un ciclo conlleva asociada una penalización. Si tenemos dos sistemas que operan entre los mismos reservorios y cada uno de ellos recibe la misma cantidad de energía Q_C, pero uno ejecuta un ciclo reversible mientras el otro ejecuta un ciclo irreversible, nuestra intuición nos dice que el trabajo neto desarrollado por el ciclo irreversible será menor, lo cual implica que también tendrá un rendimiento térmico menor.

El segundo corolario de Carnot se refiere únicamente a ciclos reversibles. Todos los procesos de un ciclo reversible son perfectos en el sentido más estricto de la palabra. Si dos ciclos reversibles operaran entre los mismos focos, y ambos reciben la misma cantidad de energía Q_C, se podría pensar que uno produce más trabajo que el otro. Esto sólo podría ser consecuencia de una selección más ventajosa de la sustancia que constituye el sistema (puede imaginarse, por ejemplo, que el aire es mejor que el vapor de agua) *o* de la serie de procesos que forma el ciclo (los procesos de flujo pueden ser preferibles a los procesos de no flujo). Este corolario niega ambas posibilidades y nos indica que los ciclos tendrán el

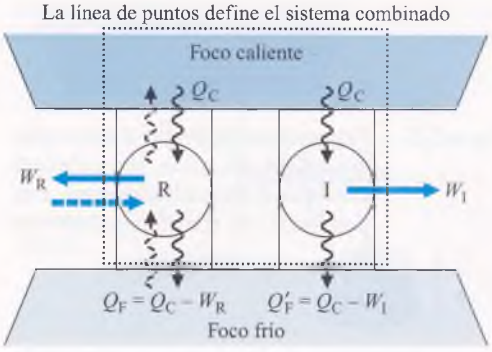


Figura 5.6 Esquema para demostrar que un ciclo de refrigeración reversible R tiene coeficiente de operación mayor que un ciclo irreversible I cuando ambos operan entre los mismos focos.

mismo rendimiento independientemente de la elección realizada sobre la sustancia de trabajo y la serie de procesos.

Los dos corolarios de Carnot pueden demostrarse usando el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio (ver recuadro).

DEMOSTRACIÓN DE LOS COROLARIOS DE CARNOT

El primer corolario de Carnot puede demostrarse utilizando el dispositivo de la Fig. 5.6. Un ciclo de potencia reversible R y un ciclo de potencia irreversible I operan entre los mismos dos reservorios recibiendo cada uno de ellos la misma cantidad de energía Q_C del foco caliente. El ciclo reversible produce un trabajo igual a W_R mientras el ciclo irreversible produce un trabajo igual a W_I. De acuerdo con el principio de conservación de la energía, cada ciclo descargará una energía al foco frío igual a la diferencia entre Q_C y el trabajo producido. Hagamos que R funcione ahora en la dirección opuesta, como un ciclo de refrigeración (o de bomba de calor). Como R es reversible, las magnitudes de las transferencias de energía W_R, Q_C y Q_F serán las mismas, pero las transferencias de energía se producirán en sentido contrario, lo cual se muestra mediante líneas a trazos en la Fig. 5.5. Aún es más, con R operando en la dirección opuesta, el foco caliente *no* experimenta *un cambio neto* en sus condiciones, pues recibirá Q_C *de* R mientras entregará Q_C *a* I.

La demostración del primer corolario de Carnot se completa considerando el *sistema combinado,* contenido por la línea de puntos de la Fig. 5.5, constituido por los dos ciclos y el foco caliente. Como sus partes ejecutan ciclos o no experimentan un cambio neto, el sistema combinado opera cíclicamente. Además, sólo intercambia energía por transferencia de calor con un foco simple, el foco frío. De acuerdo con esto, el sistema combinado deberá satisfacer la Ec. 5.1 expresada como

$$W_{\text{ciclo}} < 0 \qquad \text{(foco simple)}$$

donde se aplica la desigualdad porque el sistema combinado opera irreversiblemente ya que el ciclo irreversible I constituye una de sus partes. Evaluando W_{ciclo} para el sistema combinado en términos de las cantidades de trabajo W_I y W_R, la desigualdad anterior se transforma en

$$W_I - W_R < 0$$

lo cual muestra que W_I debe ser menor que W_R. Como cada ciclo recibe la misma energía, Q_C, se concluye que $\eta_I < \eta_R$. Con ello se completa la demostración del Corolario 1.

El segundo corolario de Carnot puede demostrarse en forma paralela si se consideran cualesquiera dos ciclos reversibles, R_1 y R_2, que operan entre los dos mismos focos. Haciendo que R_1 juegue el papel de R, y R_2 el papel de I, en el desarrollo anterior, puede formarse un sistema combinado que incluya los dos ciclos y el reservorio caliente y que cumple la Ec. 5.1. Sin embargo, al aplicar la Ec. 5.1 a este sistema combinado se utilizará la igualdad, pues el sistema opera reversiblemente. Por tanto, podrá concluirse que $W_{R1} = W_{R2}$, y en consecuencia $\eta_{R1} = \eta_{R2}$. Los detalles de esta demostración se dejan como ejercicio.

5.4.3 CICLOS DE REFRIGERACIÓN Y BOMBA DE CALOR QUE INTERACCIONAN CON DOS FOCOS

El segundo principio de la Termodinámica impone límites a las prestaciones de los ciclos de refrigeración y bomba de calor del mismo modo que a las de los ciclos de potencia. Considérese la Fig. 5.7, que muestra un sistema desarrollando un ciclo mientras intercambia calor con dos focos térmicos, uno caliente y otro frío. Las transferencias de energía señaladas en la figura son positivas en la dirección indicada por las flechas. De acuerdo con el principio de conservación de la energía, el ciclo descarga una energía Q_C mediante transferencia de calor en el foco caliente, que es igual a la suma de la energía Q_F, recibida también mediante transferencia de calor desde el foco frío, y del trabajo neto consumido. Este ciclo puede ser un ciclo de refrigeración o un ciclo de bomba de calor, dependiendo de que su función sea la de extraer la energía Q_F del foco frío o la de ceder la energía Q_C al foco caliente.

Para un ciclo de refrigeración el coeficiente de operación es

$$\beta = \frac{Q_F}{W_{ciclo}} = \frac{Q_F}{Q_C - Q_F} \tag{5.3}$$

El coeficiente de operación para un ciclo de bomba de calor es

$$\gamma = \frac{Q_C}{W_{ciclo}} = \frac{Q_C}{Q_C - Q_F} \tag{5.4}$$

Cuando el trabajo neto consumido por el ciclo W_{ciclo} tiende a cero, los coeficientes de operación dados por las Ecs. 5.3 y 5.4 se aproximan a un valor infinito. Si W_{ciclo} fuese idénti-

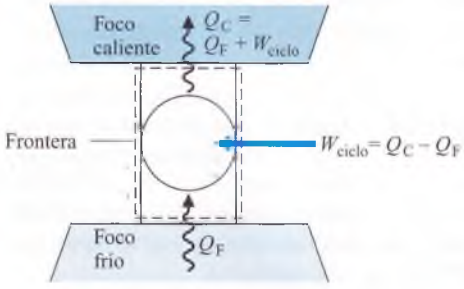


Figura 5.7 Representación de un sistema que recorre un ciclo de refrigeración o de bomba de calor, intercambiando energía por transferencia de calor con dos focos.

camente nulo, el sistema de la Fig. 5.7 podría tomar la energía Q_F del foco frío y ceder la misma cantidad de energía Q_F al reservorio caliente, mientras desarrolla un ciclo. Sin embargo, esta forma de operación violaría el enunciado de Clausius del segundo principio y por tanto no está permitida. De esto se sigue que los coeficientes de operación deben tener un valor finito. Esto puede considerarse como otro corolario del segundo principio. Veamos otros a continuación.

Corolarios para ciclos de refrigeración y bomba de calor. Los coeficientes máximos teóricos para sistemas que desarrollan ciclos de refrigeración y bomba de calor mientras intercambian calor con dos focos a temperaturas distintas serán evaluados en la Sec. 5.6 a partir de los corolarios del segundo principio que se establecen a continuación.

- *El coeficiente de operación de un ciclo de refrigeración irreversible es siempre menor que el rendimiento térmico de un ciclo de refrigeración reversible cuando ambos operan entre los dos mismos focos térmicos.*
- *Todos los ciclos de refrigeración reversibles que operan entre los dos mismos focos térmicos tienen el mismo coeficiente de operación.*

Reemplazando el término *refrigeración* por el de *bomba de calor* obtenemos los correspondientes corolarios para los ciclos de bomba de calor.

El primero de estos corolarios está de acuerdo con las expectativas que emanan de la discusión del segundo principio hasta el momento. Para explorar esto consideremos la Fig. 5.8, la cual muestra un ciclo de refrigeración reversible R y un ciclo de refrigeración irreversible I que operan entre los mismos dos focos. Cada ciclo extrae la misma cantidad de energía Q_F del reservorio frío. El trabajo neto consumido que se requiere para que funcione el ciclo R es W_R, mientras que el trabajo neto consumido por I es W_I. Cada ciclo descarga una cantidad de energía al foco caliente, por transferencia de calor, igual a la suma de Q_F y el trabajo neto consumido. Las direcciones de las transferencias de energía se muestran con flechas en la Fig. 5.8. Es de suponer que la presencia de irreversibilidades durante la operación de un ciclo frigorífico conlleve asociada una penalización. Si dos frigoríficos que trabajan entre los mismos focos reciben igual cantidad de energía del foco frío, Q_F, pero uno ejecuta un ciclo reversible y el otro ejecuta un ciclo irreversible, es de esperar que el ciclo irreversible requiera un consumo mayor de trabajo neto y que por tanto tenga un coeficiente de operación menor. Por simple extensión también se deduce que todos los ciclos de refrigeración reversibles que operen entre los dos mismos focos térmicos tendrán el mismo coeficiente de operación. Similares argumentos se aplican a los correspondientes enunciados de los ciclos de bomba de calor.

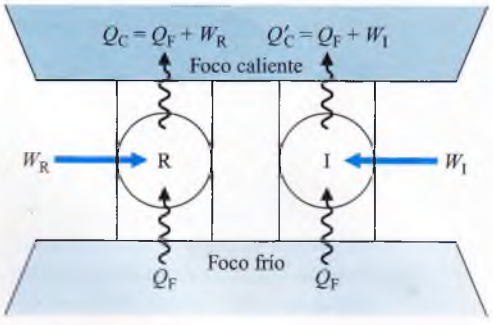


Figura 5.8 Esquema para demostrar que un ciclo de refrigeración reversible R tiene coeficiente de operación mayor que un ciclo irreversible I cuando ambos operan entre los mismos focos.

Estos corolarios pueden demostrarse formalmente usando el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio y un procedimiento parecido al empleado para los corolarios de Carnot. Los detalles se dejan como ejercicio.

5.5 LA ESCALA KELVIN DE TEMPERATURA

Los resultados de la Sec. 5.4 establecen límites superiores teóricos para el funcionamiento de los ciclos de potencia, refrigeración y bomba de calor que comunican con dos focos térmicos. Las expresiones para el rendimiento térmico máximo teórico de los ciclos de potencia, refrigeración y bomba de calor se desarrollarán en la Sec. 5.6 usando la escala Kelvin de temperatura definida en la presente sección.

A partir del segundo corolario de Carnot podemos concluir que todos los ciclos de potencia reversibles que operen entre los dos mismos focos tienen el mismo rendimiento térmico, independientemente de la naturaleza de la sustancia que forma el sistema y ejecuta el ciclo o la serie de procesos. Como el rendimiento es independiente de estos factores, su valor dependerá únicamente de la naturaleza de los focos. Observando que es la diferencia de *temperatura* entre los dos focos la que proporciona el impulso que provoca la transferencia de calor entre ellos y, por tanto, la producción de trabajo durante el ciclo, podemos deducir que el rendimiento depende *únicamente* de la temperatura de dichos focos.

Para desarrollar esta línea de razonamiento, considérese un sistema que realiza un ciclo reversible de potencia, operando entre dos focos cuyas temperaturas son θ_C y θ_F *en la escala que va a ser definida.* Basándonos en el razonamiento anterior, el rendimiento térmico del ciclo dependerá solamente de las dos temperaturas

$$\eta = \eta\,(\theta_F, \theta_C)$$

Combinando ésta con la Ec. 5.2 da

$$\eta\,(\theta_F, \theta_C) = 1 - \frac{Q_F}{Q_C}$$

y reordenando términos

$$\frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \eta\,(\theta_F, \theta_C)$$

Este resultado puede expresarse con mayor concisión como

$$\left(\frac{Q_F}{Q_C}\right)_{\substack{\text{ciclo}\\ \text{rev}}} = \psi\,(\theta_F, \theta_C) \tag{5.5}$$

donde la función ψ está sin especificar hasta el momento. Nótese que las palabras "ciclo rev" se añaden a esta expresión para insistir en que únicamente es aplicable a los sistemas que desarrollan ciclos reversibles operando entre dos focos. La Ec. 5.5 muestra que para dichos ciclos el cociente de las transferencias de calor Q_F/Q_C sólo está relacionado con las temperaturas de los reservorios.

ESCALA KELVIN

La Ec. 5.5 nos proporciona la base para definir una escala *termodinámica* de temperatura: una escala independiente de las propiedades de cualquier sustancia. Hay distintas elecciones alternativas de la función ψ para alcanzar dicho fin. La ***escala Kelvin*** se obtiene adop-

escala Kelvin

tando una particularmente simple, a saber, $\psi = T_F / T_C$, donde T es el símbolo utilizado para las temperaturas en la escala Kelvin. Con esto, la Ec. 5.5 se transforma en

$$\left(\frac{Q_F}{Q_H}\right)_{\substack{\text{ciclo}\\ \text{rev}}} = \frac{T_F}{T_C} \tag{5.6}$$

En consecuencia, el cociente de dos temperaturas en la escala Kelvin es igual al cociente entre los valores de los calores absorbido y cedido, respectivamente, por un sistema que desarrolla un ciclo reversible en contacto térmico con focos a dichas temperaturas.

Si un ciclo de potencia reversible funcionara en la dirección opuesta, como un ciclo de refrigeración o de bomba de calor, las magnitudes de las transferencias de energía Q_F y Q_C serían las mismas, pero las transferencias de energía ocurrirían en sentido contrario. En consecuencia, la Ec. 5.6 se aplica a cualquiera de los tipos de ciclos considerados hasta ahora, siempre que el sistema que desarrolla el ciclo opere entre dos focos térmicos y el ciclo sea reversible.

La Ec. 5.6 nos proporciona solamente un cociente de temperaturas. Para completar la definición de la escala Kelvin resulta necesario proceder como en la Sec. 1.6 asignando el valor de 273,16 K a la temperatura del punto triple del agua. Entonces, si un ciclo reversible funciona entre un foco a 273,16 K y otro foco a la temperatura T, las dos temperaturas quedan relacionadas a través de

$$T = 273{,}16 \left(\frac{Q}{Q_{pt}}\right)_{\substack{\text{ciclo}\\ \text{rev}}} \tag{5.7}$$

donde Q_{pt} y Q son los calores transferidos entre el ciclo y los focos a 273,16 K y a temperatura T, respectivamente. En el presente caso la transferencia de calor Q juega el papel de propiedad termométrica. No obstante, como el rendimiento de un ciclo reversible es independiente de la constitución del sistema que ejecuta el ciclo, la definición de temperatura dada por la Ec. 5.7 no depende en modo alguno de las propiedades de cualquier sustancia o tipo de sustancia.

En la Sec. 1.6 se hizo notar que la escala Kelvin tiene un cero de 0 K, y que las temperaturas menores que ésta no están definidas. Revisemos estos hechos considerando un ciclo de potencia reversible que opera entre focos a 273,16 K y a una temperatura menor T. Con referencia a la Ec. 5.7, sabemos que la energía Q cedida por el ciclo no puede ser negativa, por tanto T debe ser no negativa. La Ec. 5.7 también muestra que cuanto menor sea el valor de Q más baja será la temperatura T y viceversa. De acuerdo con esto, a medida que Q se aproxima a cero el valor de la temperatura también se aproxima a cero. Puede concluirse que la temperatura de cero en la escala Kelvin es la temperatura más baja concebible. Esta temperatura se denomina el cero *absoluto*, y a la escala Kelvin se la llama también escala absoluta de temperatura.

ESCALA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA

Cuando se quieren determinar los valores numéricos de la temperatura termodinámica no resulta posible emplear ciclos reversibles, pues estos sólo existen en nuestra imaginación. Sin embargo, las temperaturas evaluadas utilizando el termómetro de gas a volumen constante introducido en la Sec. 1.5 son idénticas a las de la escala Kelvin en el rango de temperaturas accesible al termómetro de gas. La escala Kelvin proporciona una definición

Tabla 5.1 Puntos fijos definidos por la Escala Internacional de Temperatura de 1990

Estado de equilibrio[a]	Sustancia[b]	T (K)
Punto de presión de vapor	He	3 a 5
Punto triple	e–H_2	13,8033
Punto de presión de vapor	e–H_2	≈17
Punto de presión de vapor	e–H_2	≈20,3
Punto triple	Ne	24,5561
Punto triple	O_2	54,3584
Punto triple	Ar	83,8058
Punto triple	Hg	234,3156
Punto triple	H_2O	273,16
Punto de fusión	Ga	302,9146
Punto de congelación	In	429,7485
Punto de congelación	Sn	505,078
Punto de congelación	Zn	692,677
Punto de congelación	Al	933,473
Punto de congelación	Ag	1234,93
Punto de congelación	Au	1337,33
Punto de congelación	Cu	1357,77

[a] Punto triple: temperatura a la que las fases sólida, líquida y vapor están en equilibrio. Punto de fusión, punto de congelación: temperatura, a la presión de 101,325 kPa, a la que las fases sólida y líquida están en equilibrio.

[b] He representa al ^{3}He o al ^{4}He; e–H_2 es hidrógeno en el equilibrio entre las formas moleculares orto- y para-.

Fuente: H. Preston-Thomas, "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)," *Metrologia* vol. 27, p. 3–10, 1990.

continua de temperatura válida para todos los rangos y nos proporciona una conexión esencial entre las diversas medidas empíricas de temperatura.

La Escala Internacional de Temperatura (ITS) fue adoptada en 1927 a partir de consideraciones tanto teóricas como prácticas, con el fin de proporcionar una norma estándar para la medida de temperaturas. Esta escala ha sido perfeccionada y ampliada en varias revisiones, siendo la última la de 1990. ***La Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS–90)*** está definida de modo que la temperatura medida en ella coincida con la temperatura termodinámica, cuya unidad es el kelvin, dentro de los límites de precisión de medida alcanzables en 1990. La ITS–90 se basa en los valores asignados para la temperatura de un número de *puntos fijos* fácilmente reproducibles (Tabla 5.1). La interpolación entre las temperaturas de dos puntos fijos se realiza con fórmulas que proporcionan la relación entre la lectura del instrumento estándar y los valores de la escala práctica internacional de temperatura. En el rango de 0,65 a 5,0 K, ITS-90 se define mediante ecuaciones que dan la temperatura como una función de las presiones de vapor de varios isótopos particulares del helio. El rango de 3,0 a 24,5561 K se basa en medidas que utilizan un termómetro de volumen constante de gas helio. En el rango de 13,8033 a 1234,93 K, ITS-90 se define por medio de ciertos termómetros de resistencia de platino. Por encima de 1234,9 K la temperatura se define usando *la ecuación de Planck para la radiación del cuerpo negro* y medidas de la intensidad de la radiación del espectro visible.

ITS-90

5.6 MEDIDAS DEL RENDIMIENTO MÁXIMO PARA CICLOS QUE OPERAN ENTRE DOS RESERVORIOS

La discusión de la Sec. 5.4 continúa en esta sección con el desarrollo de expresiones para rendimiento térmico máximo de los ciclos de potencia y los coeficientes máximos de operación de los ciclos de refrigeración y bomba de calor en términos de las temperaturas de los focos evaluadas en la escala Kelvin. Estas expresiones pueden emplearse como estándares de comparación para ciclos reales de potencia, refrigeración y bomba de calor.

5.6.1 CICLOS DE POTENCIA

Sustituyendo la Ec. 5.6 en la Ec. 5.2 resulta una expresión para el rendimiento térmico de un sistema que desarrolla un *ciclo de potencia* mientras opera entre dos focos térmicos a temperatura T_C y T_F. Es decir,

$$\eta_{máx} = 1 - \frac{T_F}{T_C} \tag{5.8}$$

rendimiento de Carnot

Lo cual se conoce como ***rendimiento de Carnot***. Como las temperaturas en la escala Rankine difieren de las temperaturas en la escala Kelvin solamente por el factor 1,8, las temperaturas de la Ec. 5.8 pueden expresarse en cualquiera de estas dos escalas de temperatura.

Recordando los dos corolarios de Carnot, debe resultar evidente que el rendimiento dado por la Ec. 5.8 es el de *todos* los ciclos de potencia reversibles que operan entre dos focos a temperaturas T_C y T_F, y es el *máximo* rendimiento que puede alcanzarse mediante *cualquier* ciclo de potencia que opere entre dichos focos. Es frecuente referirse al máximo rendimiento térmico dado por la Ec. 5.8 como rendimiento de *Carnot*. Es inmediato comprobar que el valor del rendimiento de Carnot aumenta al incrementar T_C y/o al disminuir T_F.

La Ec. 5.8 se representa gráficamente en la Fig. 5.9. La temperatura T_F fijada para construir la figura es de 298 K porque los ciclos de potencia reales ceden energía por transferencia de calor a una temperatura por encima de la atmósfera local o del agua de refrigeración disponible en un río o lago cercano. Nótese que la posibilidad de incrementar el rendimiento mediante la disminución de T_F por debajo de la temperatura ambiente no resulta práctico porque para mantener T_C más baja que la temperatura ambiente se requeriría el concurso de un frigorífico que necesitaría consumir trabajo para realizar su labor.

La Fig. 5.9 muestra que el rendimiento térmico aumenta con T_C. Refiriéndonos al segmento a-b de la curva, donde T_C y η son relativamente bajos, puede apreciarse que η

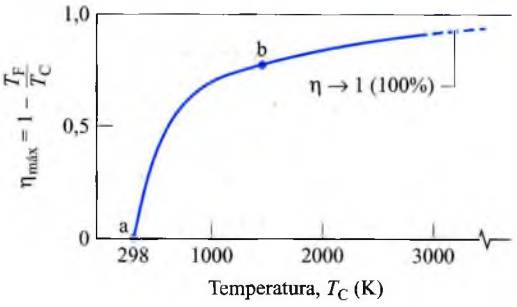


Figura 5.9 Rendimiento de Carnot en función de T_C, para T_F = 298 K.

aumenta rápidamente al hacerlo T_C, lo cual indica que incluso un pequeño incremento en T_C puede tener un efecto apreciable en el rendimiento. Aunque estas conclusiones, obtenidas a partir de la Fig. 5.9, sólo son aplicables estrictamente a sistemas que desarrollan ciclos reversibles, puede afirmarse que también son cualitativamente correctas para ciclos de potencia reales. En la práctica se ha observado que el rendimiento de los ciclos de potencia reales aumenta al hacerlo la temperatura *media* a la cual se absorbe energía por transferencia de calor y/o al disminuir la temperatura *media* a la cual se descarga energía por transferencia de calor. Sin embargo, maximizar el rendimiento térmico de un ciclo de potencia puede no ser un objetivo prioritario. En la práctica, otras consideraciones tales como costes, pueden anteponerse.

Los ciclos de potencia convencionales tienen rendimientos térmicos en un rango de hasta el 40%. Este valor puede parecer bajo, pero la comparación debe hacerse con el límite apropiado y no con el 100%. Considérese, como ejemplo, un sistema que ejecuta un ciclo de potencia, siendo 745 K la temperatura media de absorción de calor y 298 K la temperatura media de cesión de calor. Para un ciclo reversible que recibiera y cediera energía por transferencia de calor a dichas temperaturas, el rendimiento térmico dado por la Ec. 5.8 es del 60%. Comparado con este valor, un rendimiento real del 40% no parece ser demasiado bajo, pues representa dos tercios de la máxima eficiencia teórica. Una discusión más completa de los ciclos de potencia se realizará en los Caps. 8 y 9.

5.6.2 CICLOS DE REFRIGERACIÓN Y BOMBA DE CALOR

La Ec. 5.6 también es aplicable a los ciclos de refrigeración y bomba de calor que operan entre dos reservorios térmicos, pero en este caso Q_F representa el calor que el ciclo toma del foco frío a temperatura T_F en la escala Kelvin y Q_C el calor que cede al foco caliente a temperatura T_C. Introduciendo la Ec. 5.6 en la Ec. 5.3 se obtiene como resultado la siguiente expresión para el coeficiente de operación de cualquier sistema que desarrolle un ciclo de refrigeración reversible mientras opera entre dos focos:

$$\beta_{máx} = \frac{T_F}{T_C - T_F} \tag{5.9}$$

De modo similar, la sustitución de la Ec. 5.6 en la Ec. 5.4 proporciona la siguiente expresión para el coeficiente de operación de cualquier sistema que desarrolle un ciclo de bomba de calor reversible operando entre dos focos:

$$\gamma_{máx} = \frac{T_C}{T_C - T_F} \tag{5.10}$$

La obtención de las Ecs. 5.9 y 5.10 se deja como ejercicio. Nótese que las temperaturas que deberán emplearse para evaluar $\beta_{máx}$ y $\gamma_{máx}$ tendrán que ser temperaturas absolutas, expresadas bien en la escala Kelvin, bien en la escala Rankine.

A partir de la discusión desarrollada en la Sec. 5.4.3 se sigue que las Ecs. 5.9 y 5.10 son los máximos coeficientes de operación que pueden tener los ciclos de refrigeración y los ciclos de bomba de calor cuando operan entre dos focos a temperaturas T_C y T_F. Como en el caso del rendimiento de Carnot, estas expresiones pueden emplearse como estándares de comparación para los frigoríficos y bombas de calor reales. Una discusión más completa de los ciclos de refrigeración y bomba de calor se desarrollará en el Cap. 10.

5.6.3 APLICACIONES

En esta sección se presentan tres ejemplos que muestran el uso de los corolarios de las Secs. 5.4.2 y 5.4.3 junto con las Ecs. 5.8, 5.9 y 5.10.

El primer ejemplo utiliza la Ec. 5.8 para evaluar la afirmación de un inventor.

Ejemplo 5.1

PROBLEMA EVALUACIÓN DEL SUPUESTO FUNCIONAMIENTO DE UN CICLO DE POTENCIA

Un inventor sostiene que ha desarrollado un ciclo de potencia capaz de producir un trabajo neto de 410 kJ a partir de un consumo de energía, por transferencia de calor, de 1000 kJ. El sistema que realiza el ciclo recibe el calor de un flujo de gases calientes cuya temperatura es de 500 K y descarga calor a la atmósfera a 300 K. Evalúe esta afirmación.

SOLUCIÓN

Conocido: Un sistema funciona siguiendo un ciclo y produce una cantidad neta de trabajo mientras recibe y descarga energía por transferencia de calor a temperaturas prefijadas.

Se debe hallar: Evalúese la afirmación de que el ciclo puede desarrollar 410 kJ de trabajo con una entrada de energía en forma de calor de 1000 kJ.

Datos conocidos y diagramas:

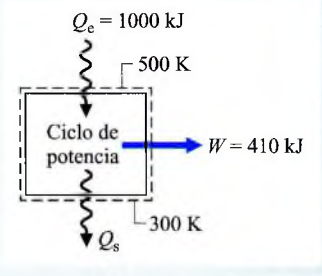


Figura E.5.1

Consideraciones e hipótesis:

1. El sistema se muestra en la figura anterior.
2. Los gases calientes y la atmósfera juegan el papel de reservorio caliente y frío, respectivamente.

Análisis: Utilizando los valores suministrados por el inventor, el rendimiento térmico del ciclo es

$$\eta = \frac{410}{1000} = 0{,}41\,(41\,\%)$$

El máximo rendimiento térmico para cualquier ciclo de potencia que pueda operar entre los reservorios a T_C = 500 K y T_F = 300 K viene dada por

$$\eta_{máx} = 1 - \frac{T_F}{T_C} = 1 - \frac{300}{500} = 0{,}40\ (40\,\%) \quad (1)$$

Como el rendimiento térmico del ciclo analizado supera el valor máximo teórico, la afirmación del inventor no es válida.

---

1 Las temperaturas utilizadas para calcular $\eta_{máx}$ deben estar en K o en °R.

En el siguiente ejemplo evaluamos el coeficiente de operación de un frigorífico y lo comparamos con el valor máximo teórico.

Ejemplo 5.2

PROBLEMA EVALUACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE UN FRIGORÍFICO

Un refrigerante a baja temperatura circula en situación estacionaria a través de los conductos insertados en las paredes del compartimiento de un congelador. El ciclo frigorífico mantiene una temperatura de –5°C en el congelador cuando la temperatura del aire que rodea la instalación es de 22°C. La transferencia de calor desde el congelador al refrigerante es de 8000 kJ/h y la potencia requerida para accionar el ciclo frigorífico es de 3200 kJ/h. Determínese para el frigorífico su coeficiente de operación y compárese con el de un ciclo frigorífico reversible que funcionara entre las mismas temperaturas.

SOLUCIÓN

Conocido: Un ciclo frigorífico mantiene el compartimiento de un congelador a una temperatura determinada. Se conocen la velocidad de transferencia del calor evacuado del recinto refrigerado, la potencia consumida por el frigorífico y la temperatura ambiente.

Se debe hallar: El coeficiente de operación y compararlo con el de un ciclo frigorífico reversible que opera entre reservorios con las mismas dos temperaturas.

Datos conocidos y diagramas:

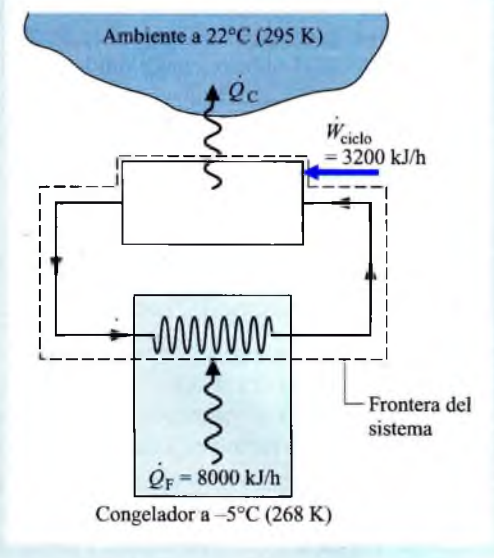


Figura E.5.2

Consideraciones e hipótesis:

1. El sistema mostrado en la figura se encuentra en situación estacionaria.
2. El compartimiento del congelador y el aire del entorno juegan los papeles de reservorio frío y caliente, respectivamente.

Análisis: Utilizando los datos de funcionamiento dados, el coeficiente de operación del frigorífico es

$$\beta = \frac{\dot{Q}_F}{\dot{W}_{ciclo}} = \frac{8000 \text{ kJ/h}}{3200 \text{ kJ/h}} = 2{,}5$$

Sustituyendo valores en la Ec. 5.9 obtenemos el coeficiente de operación de un ciclo de refrigeración reversible que trabaja entre los reservorios a $T_F = 268$ K y $T_C = 295$ K.

$$\beta_{máx} = \frac{T_F}{T_C - T_F} = \frac{268\ \text{K}}{295\ \text{K} - 268\ \text{K}} = 9{,}9$$

1 La diferencia entre los coeficientes de operación máximo y real sugiere que puede existir una potencial mejora del rendimiento termodinámico. Sin embargo, este objetivo debe analizarse cuidadosamente, pues una mejora en el rendimiento requerirá un incremento de tamaño, complejidad y coste.

En el ejemplo 5.3, determinamos el mínimo trabajo teórico y el coste de un día de operación de una bomba de calor.

Ejemplo 5.3

PROBLEMA EVALUACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE UNA BOMBA DE CALOR

Una vivienda requiere 5×10^5 kJ por día para mantener su temperatura a 20°C cuando la temperatura exterior es de 0°C. **(a)** Si se emplea un ciclo de bomba de calor para suministrar dicha energía, determínese el trabajo teórico mínimo para un día de operación, en kJ. **(b)** Suponiendo un coste de la electricidad de 0,09 euros por kWh, determinar el coste teórico mínimo de funcionamiento de la bomba de calor, en €/día.

SOLUCIÓN

Conocido: Una bomba de calor mantiene una vivienda a una temperatura especificada. La energía suministrada a la vivienda, la temperatura ambiente y el coste de la electricidad son conocidos.

Se debe hallar: El *mínimo* trabajo teórico requerido por la bomba de calor y el coste de la electricidad correspondiente.

Datos conocidos y diagramas:

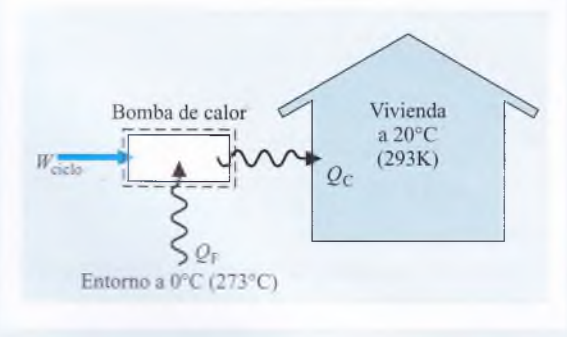


Figura E.5.3

Consideraciones e hipótesis:

1. El sistema se muestra en la figura.
2. La vivienda y el aire exterior juegan los papeles de reservorio caliente y frío, respectivamente.

Análisis:

(a) Usando la Ec. 5.4, el trabajo para cualquier ciclo de bomba de calor puede expresarse como $W_{\text{ciclo}} = Q_C/\gamma$. El coeficiente de operación γ de una bomba de calor real es menor o igual que el coeficiente de operación de una bomba de calor reversible $\gamma_{\text{máx}}$ cuando ambas operan entre los dos mismos focos: $\gamma \leq \gamma_{\text{máx}}$. De acuerdo con esto, para un valor dado de Q_C, y usando la Ec. 5.10 para calcular $\gamma_{\text{máx}}$, obtenemos

$$W_{\text{ciclo}} \geq \frac{Q_C}{\gamma_{\text{máx}}}$$

$$\geq \left(1 - \frac{T_C}{T_C}\right) Q_C$$

Sustituyendo valores

$$W_{\text{ciclo}} = \left(1 - \frac{273\ \text{K}}{293\ \text{K}}\right)\left(5 \times 10^5\ \frac{\text{kJ}}{\text{día}}\right) = 3{,}4 \times 10^4\ \frac{\text{kJ}}{\text{día}}$$

(1) El trabajo teórico *mínimo* consumido es: $3{,}4 \times 10^4$ kJ/día.

(b) Usando el resultado del apartado (a) junto con el dato de coste dado y los factores de conversión adecuados

$$\left[\begin{matrix}\text{coste teórico}\\ \text{mínimo por día}\end{matrix}\right] = \left(3{,}4 \times 10^4\ \frac{\text{kJ}}{\text{día}}\left|\frac{1\ \text{kW}\cdot\text{h}}{3600\ \text{kJ}}\right|\right)\left(0{,}04\ \frac{€}{\text{kWh}}\right) = 0{,}85\ \frac{€}{\text{día}}$$

(2)

---

1. Nótese que las temperaturas de los focos T_C y T_F deben expresarse en K.
2. A causa de las irreversibilidades, una bomba de calor real requerirá más trabajo que el mínimo para producir el mismo efecto de calefacción. El coste diario real podría ser sustancialmente mayor que el coste teórico mínimo.

5.7 EL CICLO DE CARNOT

El ciclo de Carnot introducido en esta sección proporciona un ejemplo específico de ciclo de potencia reversible que opera entre dos reservorios térmicos. Otros dos ejemplos se mostrarán en el Cap. 9: el ciclo de Ericsson y el ciclo de Stirling. Cada uno de estos ciclos presenta el rendimiento de Carnot dado por la Ec. 5.8.

ciclo de Carnot

En un ***ciclo de Carnot***, el sistema que ejecuta el ciclo desarrolla una serie de cuatro procesos internamente reversibles: dos procesos adiabáticos alternados con dos procesos isotermos. La Fig. 5.10 muestra el diagrama *p–v* de un ciclo de potencia de Carnot en el que el sistema está constituido por el gas contenido en un dispositivo cilindro-pistón. La Fig. 5.11 proporciona los detalles de cómo se ejecuta el ciclo. El pistón y las paredes del cilindro son adiabáticos. Las transferencias de calor son positivas en la dirección de las flechas. Véase también que hay dos reservorios a temperaturas T_C y T_F, respectivamente, y una base aislada térmicamente. Inicialmente, el dispositivo cilindro–pistón se encuentra sobre la base aislada y el sistema está en el estado 1. Los cuatro procesos del ciclo son:

Proceso 1–2: El gas se comprime *adiabáticamente* hasta el estado 2, cuya temperatura es T_C.

Proceso 2–3: El dispositivo se pone en contacto con el reservorio a T_C. El gas se expande *isotérmicamente* mientras recibe la energía Q_C del reservorio caliente por transferencia de calor.

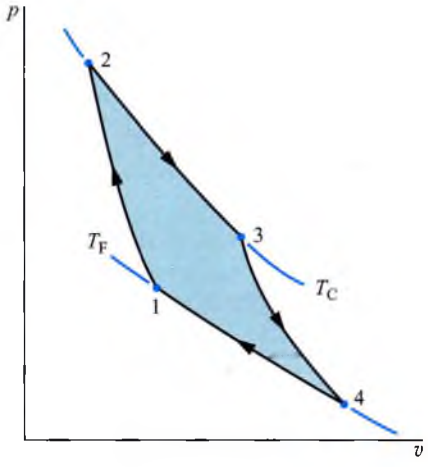


Figura 5.10 Diagrama p–v para un ciclo de potencia de Carnot realizado por un gas.

Proceso 3–4: El dispositivo se coloca de nuevo sobre la base aislada y se permite que el gas continúe expandiéndose, ahora *adiabáticamente*, hasta que la temperatura caiga a T_F.

Proceso 4–1: El dispositivo se pone en contacto con el reservorio a T_F. El gas se comprime *isotérmicamente* hasta su estado inicial mientras cede la energía Q_F al reservorio frío por transferencia de calor.

Para que la transferencia de calor durante el proceso 2–3 sea reversible, la diferencia entre la temperatura del gas y la temperatura del reservorio caliente debe ser extremadamente pequeña. Como la temperatura del reservorio se mantiene constante, esto implica que la temperatura del gas también permanecerá constante durante el proceso 2–3. La misma conclusión puede obtenerse para el proceso 4–1.

Para cada uno de los cuatro procesos internamente reversibles del ciclo de Carnot el trabajo puede representarse como una superficie en la Fig. 5.10. El área bajo la *línea* 1–2 del proceso adiabático representa el trabajo consumido por unidad de masa para comprimir el gas en este proceso. Las áreas bajo las *líneas* 2–3 y 3–4 representan el trabajo por unidad de masa realizado por el gas según se expande en dichos procesos. El área bajo la *línea* 4–1 es el trabajo consumido por unidad de masa para comprimir el gas en este proceso. El área encerrada en el diagrama p–v, que se muestra sombreada, es el trabajo neto por unidad de masa desarrollado por el ciclo.

El ciclo de Carnot no se limita sólo a los procesos de un sistema cerrado que se producen en el interior de un dispositivo cilindro–pistón. La Fig. 5.12 muestra el esquema y el diagrama p–v correspondientes a un ciclo de Carnot. Dicho ciclo es ejecutado por un flujo de agua que circula en situación estacionaria a través de cuatro equipos conectados en serie, que tiene algunos puntos en común con el ciclo simple de vapor de una central térmica. El agua, a medida que fluye por la caldera, cambia *de fase* (desde líquido hasta vapor) a la temperatura constante T_C, como consecuencia de la transferencia de calor recibida del reservorio caliente. Durante dicho cambio de fase, dado que la temperatura se mantiene constante, la presión también lo hará. El vapor que abandona la caldera se expande a través de la turbina, produciendo trabajo de este modo. En este proceso la temperatura disminuye hasta la temperatura del foco frío, T_F, reduciéndose simultáneamente la presión. El vapor, a medida que circula a través del condensador, transfiere calor al reservorio frío; una parte del mismo condensa a la

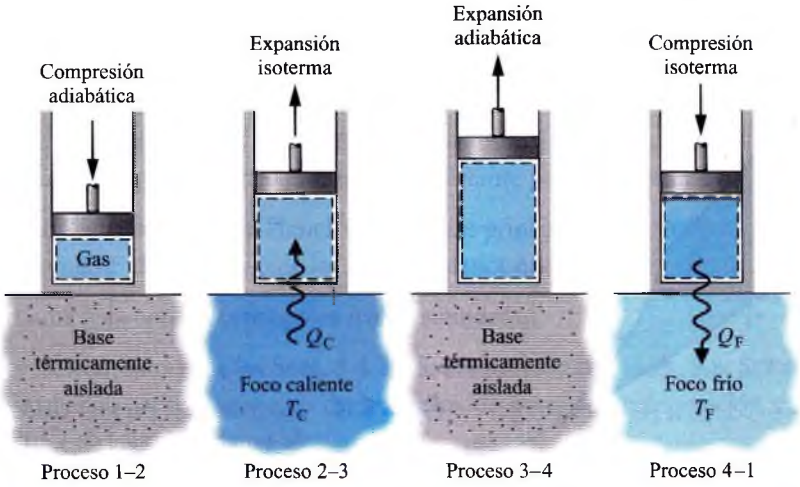


Figura 5.11 Ciclo de potencia de Carnot realizado por una sustancia que cambia de fase.

temperatura constante T_F. Como la temperatura permanece constante, la presión también se mantendrá constante en el paso del agua por el condensador. El cuarto equipo es una bomba, o compresor, que recibe la mezcla líquido–vapor que abandona el condensador y la comprime adiabáticamente hasta el estado inicial de entrada a la caldera. Durante este proceso, que consume trabajo para incrementar la presión, la temperatura aumenta desde T_F hasta T_C. También pueden idearse ciclos de Carnot formados por procesos en los que un condensador se carga y descarga, una sustancia paramagnética se magnetiza y desmagnetiza, y así sucesivamente. Sin embargo, independientemente del tipo de proceso seleccionado o de la sustancia de trabajo empleada, siempre estará formado por la misma serie de cuatro procesos internamente reversibles: dos procesos adiabáticos alternados con dos procesos isotermos. Aún más, el rendimiento térmico siempre vendrá dado por la Ec. 5.8 en términos de las temperaturas de los dos reservorios evaluadas en la escala Kelvin o Rankine.

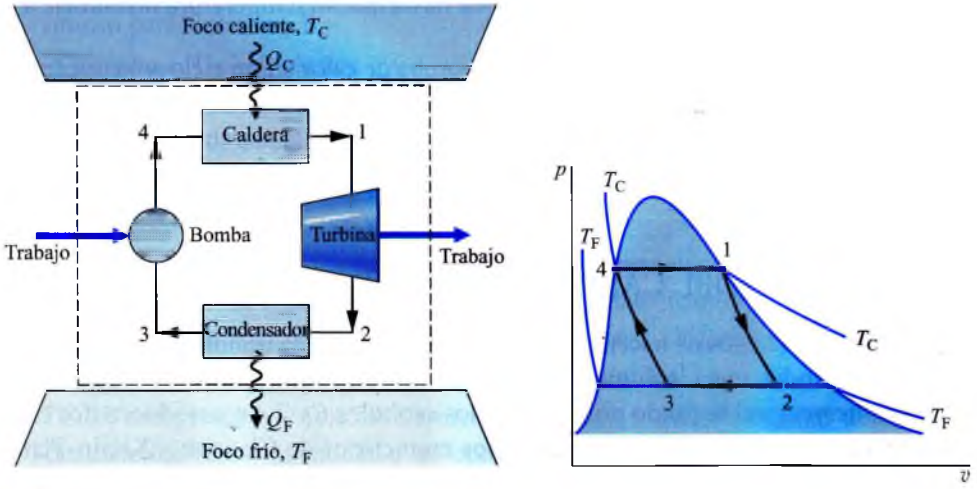


Figura 5.12 Ciclo de Carnot realizado por un gas en un dispositivo cilindro–pistón.

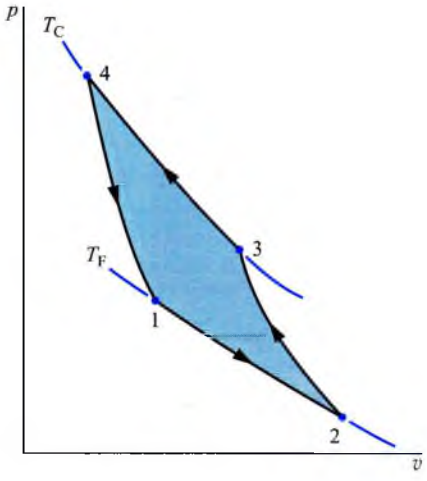


Figura 5.13 Diagrama p–v para un ciclo frigorífico o de bomba de calor de Carnot realizado por un gas.

Si un ciclo de Carnot de potencia trabaja en la dirección opuesta, las magnitudes de todas las transferencias de energía permanecerán iguales, pero las transferencias de energía se producirán en la dirección opuesta. En este caso el ciclo puede verse como un ciclo de refrigeración o bomba de calor, para el que los coeficientes de operación vendrán dados por las Ecs. 5.9 y 5.10, respectivamente. La Fig. 5.13 muestra un ciclo de refrigeración o bomba de calor de Carnot ejecutado por un gas. El ciclo está formado por los cuatro procesos en serie siguientes:

Proceso 1–2: El gas se expande *isotérmicamente* a T_F mientras *recibe* la energía Q_F del reservorio frío por transferencia de calor.

Proceso 2–3: El gas se comprime *adiabáticamente* hasta que alcanza la temperatura T_C.

Proceso 3–4: El gas se comprime *isotérmicamente* a T_C mientras *descarga* la energía Q_C al reservorio caliente por transferencia de calor.

Proceso 4–1: El gas se expande *adiabáticamente* hasta que su temperatura disminuye a T_F.

Debe recordarse que el efecto frigorífico o de bomba de calor en un ciclo sólo puede conseguirse si se suministra un trabajo neto positivo al sistema que ejecuta el ciclo. En el caso del ciclo mostrado en la Fig. 5.13, el área sombreada representa al trabajo neto consumido por unidad de masa.

5.8 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

En este capítulo tratamos de hacer comprender la necesidad y la utilidad del segundo principio de la termodinámica, así como proporcionar las bases para posteriores aplicaciones en donde intervenga el segundo principio, en los capítulos 6 y 7. Se introducen dos enunciados equivalentes del segundo principio, los enunciados de Clausius y Kelvin-Planck, junto con varios corolarios que establecen el funcionamiento óptimo teórico de los sistemas que realizan procesos cíclicos en los que interaccionan con diferentes focos térmicos.

Los siguientes puntos proporcionan una guía para el estudio del capítulo. Una vez estudiado el texto y realizados los ejercicios del final del capítulo se debería ser capaz de:

- escribir el significado de los términos resaltados al margen a lo largo del capítulo y entender cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de términos listados aquí al margen es particularmente importante para posteriores capítulos,
- dar el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio correctamente, interpretando correctamente el significado de los signos "menor que" e "igual que" de la Ec. 5.1,
- hacer una lista con las principales irreversibilidades,
- aplicar los corolarios de las Secs. 5.4.2 y 5.4.3, junto con las Ecs. 5.8, 5.9 y 5.10, para comprobar el comportamiento de los ciclos de potencia, refrigeración y bomba de calor,
- describir el ciclo de Carnot.

formulación de Kelvin-Planck

proceso irreversible

irreversibilidades internas y externas

proceso internamente reversible

corolarios de Carnot

escala Kelvin de temperaturas

eficiencia de Carnot

Cuestiones para reflexionar

1. Explica cómo podría desarrollarse trabajo cuando (a) T_i es menor que T_0 en la Fig. 5.1*a*, (b) p_i es menor que p_0 en la Fig. 5.1b.
2. Un sistema consiste en un cubito de hielo en una jarra de agua cerrada. El cubito de hielo se funde y eventualmente se alcanza una situación de equilibrio. ¿Cómo se podría obtener el trabajo durante el proceso, hasta alcanzar el equilibrio entre el cubito y el agua?
3. Describe un proceso que cumpla el principio de conservación de la energía, pero que no ocurra realmente en la naturaleza.
4. Identifica las irreversibilidades internas asociadas al sistema A de la Fig. 2.3. Haz lo mismo para el sistema B.
5. ¿Cuáles son las principales irreversibilidades presentes durante el funcionamiento de: a) un motor de automóvil, b) un frigorífico casero, c) un calentador de agua a gas, d) un calentador de agua eléctrico?
6. Haz una lista de las principales irreversibilidades en la caja de cambios del Ejemplo 2.4 y clasifícalas en internas y externas.
7. En una turbina que funciona estacionariamente entra vapor en unas determinadas condiciones termodinámicas y se expansiona adiabáticamente hasta una presión menor determinada. ¿Dónde esperarías que la potencia *obtenida* fuera mayor, en una expansión internamente reversible o en la expansión real?
8. En un compresor que funciona estacionariamente entra aire en unas determinadas condiciones termodinámicas y se comprime adiabáticamente hasta una presión mayor determinada. ¿Dónde esperarías que la potencia requerida fuese mayor, en una compresión internamente reversible o en la compresión real?

9. Si un acondicionador de aire de ventana se hace funcionar, colocado sobre la mesa de una habitación, ¿subirá, bajará o permanecerá constante la temperatura de dicha habitación?
10. Para mejorar el rendimiento térmico de un ciclo de potencia reversible funcionando entre dos focos a temperaturas T_C y T_F, ¿sería preferible elevar T_C o bajar T_F en *la misma* cantidad?
11. Las centrales eléctricas de potencia normalmente desechan energía por transferencia de calor a un recinto de agua o a la atmósfera. ¿Sería aconsejable en su lugar desechar el calor a grandes bloques de hielo mantenido mediante un sistema de refrigeración?
12. Relacionándolo con las Ecs. 5.9 y 5.10, ¿cómo se podrían mejorar los coeficientes de operación de los ciclos de refrigeración y bomba de calor?
13. ¿Es posible que el coeficiente de operación de un ciclo de refrigeración sea menor que 1? ¿Y mayor que 1? Contesta a las mismas preguntas referidas a un ciclo de bomba de calor.

Problemas

Fundamentos del segundo principio

5.1 Explique, para cada uno de los casos siguientes, cómo podría obtenerse trabajo a medida que el sistema evoluciona hacia el equilibrio con su entorno. Propóngase también algún proceso para restituir al sistema a sus condiciones iniciales.

(a) El sistema consiste en un cubito de hielo colocado en un vaso. El cubito de hielo se funde y alcanza finalmente el equilibrio.

(b) El sistema consiste en un depósito vacío rodeado por aire atmosférico. La válvula de conexión se abre, el aire entra en el depósito y finalmente se alcanza el equilibrio.

(c) El sistema consiste en una canica que se suelta en el borde superior de un cuenco y rueda hacia el fondo de éste donde finalmente alcanza el equilibrio.

5.2 Explique si es compatible con el enunciado de Kelvin–Planck del segundo principio de la Termodinámica, el funcionamiento de un frigorífico casero que recibe trabajo eléctrico de su entorno a la vez que cede energía por transmisión de calor a sus alrededores (la cocina, por ejemplo).

5.3 Una masa de aire, considerado gas ideal, se expande isotérmicamente a 20°C desde un volumen inicial de 1 m^3 hasta un volumen final de 2 m^3. Durante este proceso hay una transferencia de calor al aire desde un reservorio térmico (la atmósfera) y el aire realiza trabajo. Calcúle el trabajo y el calor intercambiados por el sistema en este proceso, en kJ/kg. ¿Se viola el segundo principio en dicho proceso? Explíquelo.

5.4 Demuestre que la violación del enunciado de Kelvin–Planck del segundo principio de la Termodinámica implica la violación del enunciado de Clausius.

5.5 Un sistema cerrado sigue un ciclo termodinámico durante el cual se comunica térmicamente con dos focos. El sistema recibe energía del foco frío, cede energía al foco caliente y realiza una cantidad neta de trabajo sobre su entorno. Pruebe que dicho ciclo es imposible mediante:

(a) El enunciado de Clausius.

(b) El enunciado de Kelvin–Planck.

5.6 Enumere las irreversibilidades presentes durante la operación de los siguientes sistemas

(a) Un motor de automóvil.

(b) Un frigorífico casero.

5.7 Demuestre que los siguientes procesos son irreversibles utilizando para ello el enunciado de Kelvin–Planck.

(a) Un foco térmico caliente está conectado a un foco frío a través de una barra cilíndrica aislada térmicamente en su superficie lateral. La barra recibe energía del foco caliente y la cede al frío en un proceso de transferencia de calor por conducción que se desarrolla en régimen estacionario.

(b) Un depósito de paredes rígidas y adiabáticas está dividido en dos mitades por una pared. En una mitad hay gas, en la otra se ha hecho inicialmente vacío. Se abre una válvula y el gas se expande hasta ocupar todo el volumen.

5.8 El gas contenido en un dispositivo cilindro–pistón se expande adiabáticamente. Posteriormente se comprime hasta que vuelve al estado inicial. ¿Es reversible el proceso sufrido por el gas?

El gas se expande ahora contra el pistón de modo que todas sus propiedades intensivas son uniformes con la posición en todo instante del proceso. ¿Es este proceso internamente reversible? ¿Es reversible?

5.9 Demuestre que si un sistema desarrolla un ciclo termodinámico reversible mientras se comunica térmicamente con un solo foco, entonces se aplica el signo de igualdad en la Ec. 5.1.

5.10 Demuestre la veracidad de los siguientes enunciados:

(a) Un ciclo de potencia I y otro reversible R operan entre los dos mismos focos. Si el ciclo I tiene un rendimiento térmico más pequeño que el ciclo R entonces el ciclo I es irreversible.

(b) Todos los ciclos de potencia reversibles que operan entre los dos mismos focos tienen igual rendimiento térmico.

(c) Un ciclo de potencia reversible R y otro irreversible I operan entre los dos mismos focos. Si ambos reciben la misma cantidad de calor Q_C del foco caliente entonces el ciclo I cederá más calor Q_F al foco frío que el ciclo R.

Discuta las consecuencias de estos hechos para los ciclos de potencia reales.

5.11 Mediante el enunciado de Kelvin–Planck del segundo principio de la Termodinámica pruebe lo siguiente:

(a) El coeficiente de operación de un ciclo de refrigeración irreversible es siempre menor que el de un ciclo de refrigeración reversible cuando ambos intercambian energía por transferencia de calor con los dos mismos focos.

(b) Todos los ciclos de bomba de calor que operan entre los dos mismos focos tiene el mismo coeficiente de operación independientemente de la naturaleza física o química de la sustancia que desarrolla el ciclo.

5.12 Antes de la introducción de la escala absoluta de temperatura hoy conocida como escala Kelvin, éste sugirió una escala *logarítmica* en la cual la función ψ de la Ec. 5.5 adopta la forma

$$\psi = \exp \theta_F / \exp \theta_C$$

donde θ_C y θ_F denotan, respectivamente, las temperaturas de los focos caliente y frío en esta escala.

(a) Compruebe que la relación entre la temperatura T en la escala Kelvin y la temperatura θ en la escala logarítmica es $\theta = \ln T + C$, donde C es una constante.

(b) En la escala Kelvin la temperatura varía desde 0 hasta $+\infty$. Determine el rango de valores de temperatura en la escala logarítmica.

(c) Obtenga una expresión para el rendimiento térmico de un ciclo de potencia reversible que opera entre dos focos de temperatura θ_C y θ_F en la escala logarítmica.

5.13 Demuestre que la *escala de temperatura de los gases ideales* (Sec. 1.6.3) es idéntica a la *escala Kelvin de temperatura.*

5.14 Si el rendimiento térmico de un ciclo de potencia reversible se denota como $\eta_{máx}$, desarrolle una expresión en términos de $\eta_{máx}$, para el coeficiente de operación de:

(a) Un ciclo de refrigeración reversible que opera entre los dos mismos focos.

(b) Un ciclo de bomba de calor reversible que opera entre los dos mismos focos.

5.15 Los datos de la lista siguiente corresponden a ciclos de potencia que operan entre dos focos a 727°C y 127°C. Para cada caso determine si el ciclo es irreversible, reversible o imposible:

(a) $Q_C = 1.000$ kJ, $W_{ciclo} = 650$ kJ.

(b) $Q_C = 2.000$ kJ, $Q_F = 800$ kJ.

(c) $W_{ciclo} = 1.600$ kJ, $Q_F = 1.000$ kJ.

(d) $Q_C = 1.600$ kJ, h = 30%.

(e) $Q_C = 300$ kJ, $W_{ciclo} = 160$ kJ, $Q_F = 140$ kJ.

(f) $Q_C = 300$ kJ, $W_{ciclo} = 180$ kJ, $Q_F = 120$ kJ.

(g) $Q_C = 300$ kJ, $W_{ciclo} = 170$ kJ, $Q_F = 140$ kJ.

5.16 Un ciclo de potencia reversible recibe Q_C de un foco caliente a temperatura T_C y cede energía por transferencia de calor al entorno a temperatura T_0. El trabajo desarrollado por el ciclo de potencia se emplea para accionar un ciclo de refrigeración que recibe Q_F de un foco frío a T_F y cede energía por transferencia de calor al citado entorno a T_0.

(a) Obtenga una expresión que relacione Q_F/Q_C con las temperaturas T_C, T_0 y T_F.

(b) Represente Q_F/Q_C frente a T_C/T_0 para $T_F/T_0 = 0{,}85$; 0,9 y 0,95; y frente a T_F/T_0 para $T_C/T_0 = 2$, 3 y 4.

5.17 Un ciclo de potencia reversible recibe energía Q_C de un foco a temperatura T_C y cede Q_F a un foco a temperatura T_F. El trabajo desarrollado por el ciclo de potencia se emplea para accionar una bomba de calor reversible que recibe energía Q'_F de un foco a temperatura T'_F y cede energía Q'_C a un foco a temperatura T'_C.

(a) Desarrolle una expresión para el cociente Q'_C/Q_C en función de las temperaturas de los cuatro reservorios.

(b) ¿Cuál debe ser la relación entre las temperaturas T_C, T_F, T'_C y T'_F para que Q'_C/Q_C sea mayor que la unidad?

(c) Siendo $T'_C = T_F = T_0$, represente Q'_C/Q_C frente a T_C/T_0 para $T'_F/T_0 = 0{,}85$, 0,9 y 0,95, y frente a T'_F/T_0 para $T_C/T_0 = 2$, 3 y 4.

Aplicaciones

5.18 Un ciclo de potencia reversible recibe 1.000 Btu de energía por transferencia de calor desde un foco a 1540 °F y cede energía por transferencia de calor a otro foco a 40 °F. Determine el rendimiento térmico del ciclo y el trabajo neto desarrollado, en Btu.

5.19 Un ciclo de potencia reversible opera entre un foco a temperatura T y otro foco a menor temperatura 280 K. En situación estacionaria, el ciclo desarrolla una potencia neta de 40 kW mientras cede 1.000 kJ/min de energía por transferencia de calor al foco frío. Determine el menor valor teórico de T en K.

5.20 Para aumentar el rendimiento térmico de un ciclo de potencia reversible que opera entre dos focos a T_C y T_F, ¿aumentaría T_C manteniendo T_F constante o disminuiría T_F manteniendo T_C constante? Explíquelo.

5.21 Dos ciclos de potencia reversibles están colocados en serie. El primer ciclo recibe energía por transferencia de calor de un foco a temperatura T_C y cede energía a un foco de temperatura intermedia T. El segundo ciclo recibe la energía cedida por el primero del foco a temperatura T y a su vez cede energía a un foco a temperatura $T_F < T$. Obtenga una expresión para la temperatura intermedia T en función de T_C y T_F, cuando:

(a) El trabajo neto producido por ambos ciclos es igual.

(b) El rendimiento térmico de ambos ciclos es igual.

5.22 En principio puede producirse energía eléctrica aprovechando el descenso de la temperatura del agua con la profundidad en los océanos. En un lugar de la superficie del mar la temperatura es de 60°F y a una profundidad de 1/3 de milla la temperatura es de 35°F. Determine el rendimiento térmico máximo posible para cualquier ciclo de potencia que opere entre dichas temperaturas.

5.23 Las centrales de energía geotérmica utilizan fuentes subterráneas de agua caliente o vapor para la producción de electricidad. Una central de este tipo recibe un suministro de agua caliente a 171°C y cede energía por transferencia de calor a la atmósfera a 4,4°C. Determine el rendimiento térmico máximo del ciclo de potencia desarrollado en dicha central.

5.24 La Fig. P5.24 muestra un sistema que capta radiación solar y la utiliza para producir electricidad mediante un ciclo de potencia. El colector solar recibe 0,315 kW de radiación solar por m^2 de superficie instalada y cede dicha energía a un reservorio cuya temperatura permanece constante e igual a 500 K. El ciclo de potencia recibe energía por transferencia de calor desde el reservorio térmico, genera electricidad con una potencia de 1.000 kW y descarga energía por transferencia de calor al entorno a 20°C. Determine:

(a) La superficie mínima del colector solar.

(b) La superficie requerida, en m^2, como una función del rendimiento término η y de la eficiencia del colector, definida como la fracción de energía incidente que se almacena. Represente el área del colector frente a η para eficiencias igual a 1,0, 0,75 y 0,5.

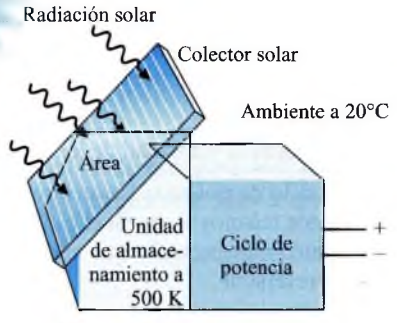


Figura P5.24

5.25 Un ciclo de refrigeración que opera entre dos focos recibe energía Q_F desde un foco frío a $T_F = 250$ K y cede energía Q_C a un foco caliente a $T_C = 300$ K. Para cada uno de los casos siguientes determine si el ciclo trabaja reversiblemente irreversiblemente, o es imposible.

(a) $Q_F = 1.000$ kJ, $W_{ciclo} = 400$ kJ.

(b) $Q_F = 2.000$ kJ, $W_{ciclo} = 2.200$ kJ.

(c) $Q_C = 3.000$ kJ, $W_{ciclo} = 500$ kJ

(d) $W_{ciclo} = 400$ kJ, $\beta = 6$.

5.26 En régimen estacionario, un ciclo de refrigeración mantiene un compartimento congelador a −3°C absorbiendo energía por transferencia de calor desde los alimentos situados en su interior a un ritmo de 1.000 kJ/h. Si el ciclo descarga energía al entorno (23°C), determine la mínima potencia teórica necesaria para accionar el frigorífico, en kW.

5.27 En régimen estacionario, un ciclo de refrigeración absorbe 600 Btu/min de energía mediante transferencia de calor de un lugar mantenido a −60°F y descarga energía por transferencia de calor al entorno a 60°F. Si el coeficiente de operación del ciclo es 2/3 del de un ciclo reversible de refrigeración operando entre dichas temperaturas, calcule la potencia necesaria para accionar el ciclo, en hp.

5.28 Una bomba de calor doméstica debe suministrar $3{,}5 \cdot 10^6$ kJ por día a una vivienda para mantener su temperatura a 20°C, cuando la temperatura exterior es de −10°C. Si la energía eléctrica cuesta 0,08 € por kWh, determine el coste mínimo por día de funcionamiento. Compárelo con el de un sistema de calefacción eléctrica.

5.29 Represente gráficamente el coeficiente de operación de un ciclo frigorífico reversible para $T_C = 300$ K en función de T_F en el rango de 200 a 300 K. Represente también el coeficiente de operación de un ciclo de bomba de calor reversible para $T_F = 300$ K en función de T_C en el rango de 300 K a 400 K. Discuta las implicaciones prácticas que se derivan de las figuras obtenidas.

5.30 Un kg de agua desarrolla un ciclo de Carnot. Durante la expansión isotérmica el agua es calentada hasta alcanzar el estado de vapor saturado partiendo de un estado inicial en el que la presión es de 15 bar y el título del 25%. Luego, el vapor de agua sufre una expansión adiabática hasta una presión de 1 bar y un título del 84,9%.

(a) Represente el ciclo en un diagrama p–v.

(b) Evalúe el calor y el trabajo intercambiados por el agua para todos los procesos del ciclo.

(c) Determine el rendimiento térmico.

5.31 Medio kilogramo de aire, considerado gas ideal, ejecuta un ciclo de potencia de Carnot de rendimiento térmico igual al 50%. La transferencia de calor al aire durante al expansión isotérmica es de 40 kJ. Al comienzo de la expansión isotérmica, la presión es de 7 bar y el volumen de 0,12 m^3. Determine:

(a) Las temperaturas máxima y mínima del ciclo, en K.

(b) El volumen al final de la expansión isotérmica, en m^3.

(c) El trabajo y calor intercambiados en cada uno de los cuatro procesos que forman el ciclo, en kJ.

(d) Represente el ciclo en un diagrama p–v.

5.32 El diagrama presión–volumen de un ciclo de potencia de Carnot ejecutado por un gas ideal con relación de calores específicos k constante se muestra en la Fig. P5.32. Demuestre que:

(a) $V_4 V_2 = V_1 V_3$

(b) $T_2/T_3 = (p_2/p_3)^{(k-1)/k}$

(c) $T_2/T_3 = (V_3/V_2)^{k-1}$

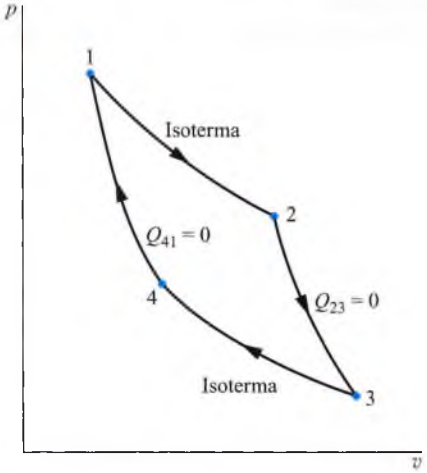


Figura P5.32

5.33 Dos libras de aire considerado como gas ideal desarrollan un ciclo de Carnot entre 500 y 70°F. Las presiones en los estados inicial y final del proceso de expansión isotérmica son 400 y 200 lbf/in.^{2}, respectivamente. La relación de calores específicos es $k = 1{,}4$. Utilizando los resultados del problema anterior cuando sea necesario, determine:

(a) Las presiones en los estados inicial y final del proceso de compresión isotérmica, en bar.

(b) Las transferencias de calor y trabajo en cada uno de los cuatro procesos del ciclo, en kJ.

(c) El rendimiento térmico.

Problemas de diseño y de final abierto

5.1D La velocidad de transferencia de calor a través de las paredes y techo de un edificio es de 3.570 kJ/h por cada grado centígrado de diferencia de temperatura entre su interior y la atmósfera. Para temperaturas externas entre 15 y –30°C, compare los costes energéticos, en euros/hora, para mantener el interior del edificio a 20°C, según se emplee para ello una bomba de calor eléctrica, calefacción directa con resistencias eléctricas, o una caldera de fuel. Represente los resultados gráficamente.

5.2D En un lugar de California y a una profundidad de 7 km hay un yacimiento de magma con una temperatura de 900°C. Se ha propuesto perforar un pozo en la cámara de magma e insertar dos tuberías coaxiales. El agua fría es forzada a bajar por la región anular entre las dos tuberías, incide sobre el magma caliente y se evapora. El vapor generado ascenderá por la tubería interior y alimentará a una central térmica. Se espera que el coste de la energía eléctrica así producida oscile entre 9 y 22 céntimos por kWh. Compare este coste con el de la energía eléctrica generada con centrales nucleares y con centrales térmicas consumidoras de combustibles fósiles. ¿Cuáles pueden ser los factores principales que causen que el rendimiento térmico de la central de magma sea considerablemente menor que el máximo teórico?

5.3D Para mantener el habitáculo de un automóvil que se desplaza con una velocidad de 50 km/h a 21°C cuando la

temperatura externa es de 32°C, la instalación de aire acondicionado del vehículo debe absorber 18.000 kJ/h por transferencia de calor. Estime qué potencia adicional deberá desarrollar el motor para atender al acondicionador de aire. Compare el resultado obtenido con los datos procedentes de algún catálogo técnico de empresas fabricantes de automóviles. Analice la inversión *inicial* en el sistema de acondicionamiento de aire de un automóvil frente a sus *costes de operación*.

5.4D Se va a construir una central eléctrica de 800 MW a 200 km de su ciudad. Para atender a las necesidades de refrigeración se está considerando como opción localizar la planta cerca de un río. Identifique los ríos dentro de la zona geográfica indicada que hagan posible su implantación. Tomando como temperatura media del agua a su paso por el generador de vapor un valor de (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C, estime el incremento de temperatura para cada río considerado. Discuta el impacto ambiental de dicho incremento de temperatura y la viabilidad de este proyecto para su región. ¿Qué procedimientos alternativos podrían considerarse para atender las necesidades de refrigeración?

5.5D Argumentando que la cocina es a menudo una de las zonas más calientes de una vivienda, un inventor ha propuesto un nuevo electrodoméstico que funciona a la vez como frigorífico–congelador y como acondicionador de aire. Desarrolle algunos esquemas que muestren cómo podría funcionar dicho dispositivo. Considere que el nuevo electrodoméstico debe caber en un volumen que no supere en más de un 10% al disponible para el frigorífico–congelador al que sustituye.

5.6D La Fig. P5.6D muestra cómo el rendimiento térmico de las centrales termoeléctricas ha aumentado rápidamente desde 1925 a 1969, pero de forma muy lenta desde entonces. Discuta los factores más importantes que han contribuido en dichas tendencias e investigue cuáles son las tecnologías disponibles a corto y largo plazo para conseguir nuevos incrementos significativos en la eficiencia.

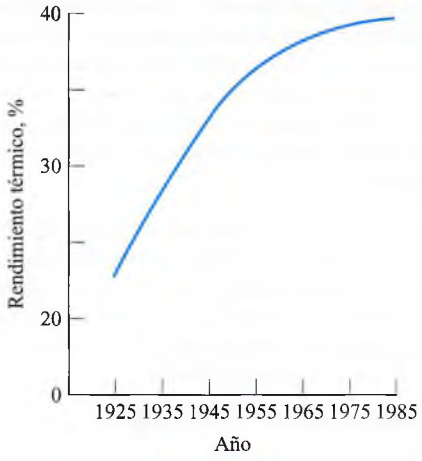


Figura P5.6D

5.7D Debajo de una ciudad de Nueva Escocia existen algunas minas de carbón abandonadas y llenas de agua. Estas minas, que una vez fueron las mayores y más profundas del mundo pueden considerarse hoy una fuente inagotable de agua a 17–20°C. Desarrolle algunas propuestas *económicamente viables* para emplear este recurso en la calefacción y refrigeración de los edificios comerciales y residenciales de la ciudad.

5.8D Observando uno de esos pájaros "oscilantes" de juguete que parecen tomar una serie ininterrumpida de sorbos de un cuenco lleno de agua, un inventor sugiere que este comportamiento podría ser modelado como un ciclo de potencia y que debería desarrollarse un prototipo a escala comercial. Haga una evaluación crítica de dicha sugerencia.

5.9D Un artículo teórico considera que los huracanes son un ejemplo de un motor de Carnot *natural* (K. A. Emmanuel, "Toward a General Theory of Hurricanes." *American Scientist,* 76, 371-379, 1988). La patente U.S. posterior (N° 4.885.913) dice haber sido inspirada por dicho análisis. ¿El concepto tiene valor científico? ¿Tiene valor técnico? Analícelo.

LA ENTROPÍA Y SU UTILIZACIÓN

6

Introducción...

Hasta ahora, en nuestro estudio del segundo principio nos ha preocupado, ante todo, lo que dice sobre los sistemas que desarrollan ciclos termodinámicos. En este capítulo se introducirán, desde una perspectiva del segundo principio, procedimientos para el análisis de los sistemas cuando realizan procesos que no sean necesariamente cíclicos. La propiedad *entropía* juega un papel importante en lo relativo a esta finalidad. El ***objetivo del capítulo*** es introducir la entropía y cómo utilizarla para el análisis termodinámico.

objetivo del capítulo

La palabra *energía* forma parte del lenguaje cotidiano por lo que, indudablemente, existe una cierta familiaridad con el término incluso antes de encontrarlo en los primeros cursos de ciencias. Tal familiaridad facilita probablemente el estudio de la energía en dichos cursos y en el presente curso de Termodinámica técnica. En este capítulo veremos que el estudio de los sistemas desde la perspectiva del segundo principio se desarrolla convenientemente en términos de la propiedad *entropía*. La energía y entropía son conceptos abstractos. Sin embargo, al contrario que la energía, la palabra entropía se escucha rara vez en las conversaciones cotidianas y quizá, hasta ahora, el estudiante no haya tenido que utilizarla de modo cuantitativo. La energía y la entropía desempeñan papeles importantes en los restantes capítulos de este libro.

6.1 LA DESIGUALDAD DE CLAUSIUS

En el Cap. 5 se han desarrollado los corolarios del segundo principio para sistemas que realizan ciclos mientras mantienen contacto térmico con *dos* reservorios, uno caliente y otro frío. En esta sección se introduce un nuevo corolario del segundo principio, conocido como desigualdad de Clausius, que es aplicable para *todo* ciclo sin importar el cuerpo, o cuerpos, con los que el ciclo intercambia energía por transferencia de calor. La desigualdad de Clausius proporciona la base para introducir dos variables instrumentales para la evaluación cuantitativa desde una perspectiva del segundo principio, tanto para sistemas cerrados como para volúmenes de control: la propiedad *entropía* (Sec. 6.2) y el *balance de entropía* (Secs. 6.5 y 6.6).

La ***desigualdad de Clausius*** establece que

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\mathrm{f}} \leq 0 \qquad (6.1)$$

desigualdad de Clausius

donde δQ representa la transferencia de calor en una parte de la frontera del sistema durante una porción del ciclo, y T es la temperatura absoluta en dicha parte de la frontera. El subíndice "f" sirve para recordar que el integrando deberá evaluarse para la frontera del sistema que ejecuta el ciclo. El símbolo $\oint$ indica que la integral deberá realizarse sobre todas las partes de la frontera y sobre el ciclo completo. La igualdad y la desigualdad tienen la misma interpretación que en el enunciado de Kelvin-Plank: la igualdad se aplica si no se producen irreversibilidades internas cuando el sistema ejecuta el ciclo, y la desigualdad se aplica cuando se presentan este tipo de irreversibilidades. La desigualdad de Clausius puede demostrarse empleando el enunciado de Kelvin-Plank del segundo principio (véase el recuadro siguiente).

DEMOSTRACIÓN DE LA DESIGUALDAD DE CLAUSIUS

La desigualdad de Clausius puede demostrarse empleando el dispositivo de la Fig. 6.1. Un sistema recibe la energía δQ a través de una parte de su frontera donde la temperatura absoluta es T mientras desarrolla el trabajo δW. De acuerdo con nuestro convenio de signos para la transferencia de calor, la frase *recibe la energía* δQ incluye también la posibilidad de una transferencia de calor *desde* el sistema. La energía δQ se recibe de (o es absorbida por) un reservorio térmico a T_{res}. Para asegurar que no se introducen irreversibilidades como resultado de la transferencia de calor entre el reservorio y el sistema, supongamos que ésta se produce mediante un sistema intermediario que realiza un ciclo sin irreversibilidades de ningún tipo. El ciclo recibe la energía $\delta Q'$ del reservorio y cede δQ al sistema mientras produce el trabajo $\delta W'$. A partir de la definición de la escala Kelvin (Ec. 5.6) tenemos la siguiente relación entre las transferencias de calor y las temperaturas:

$$\frac{\delta Q'}{T_{res}} = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f \quad \text{(a)}$$

Como la temperatura en la frontera puede variar, pueden requerirse múltiples ciclos reversibles del mismo tipo.

Considérese a continuación el sistema combinado contenido por la línea de puntos en la Fig. 6.1. El balance de energía para el sistema combinado es

$$dE_C = \delta Q' - \delta W_C$$

donde δW_C representa el trabajo total del sistema combinado, la suma de δW y $\delta W'$, y dE_C denota la variación de la energía del sistema combinado. Despejando δW_C a partir del balance de energía y empleando la Ec. (a) para eliminar $\delta Q'$ en la expresión resultante, se obtiene

$$\delta W_C = T_{res}\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f - dE_C$$

Hagamos ahora que el sistema desarrolle un solo ciclo, que supondrá uno o más ciclos del sistema intermediario. El trabajo total producido por el sistema combinado será

$$W_C = \oint T_{res}\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f - \oint \cancel{dE_C}^{\,0} = T_{res}\oint\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f \quad \text{(b)}$$

Como la temperatura del reservorio es constante, T_{res} puede sacarse fuera de la integral. El término correspondiente a la variación de energía del sistema combinado desaparecerá, pues la variación de energía es cero para un ciclo. El sistema combinado desarrolla un ciclo porque todas sus partes ejecutan ciclos. Como el sistema combinado desarrolla un ciclo e intercambia energía por transferencia de calor con un único reservorio, la Ec. 5.1, que expresa el enunciado de Kelvin–Planck del segundo principio, debe cumplirse. Utilizando esta ecuación, la Ec. (b) se reduce a la Ec. 6.1 ya presentada, donde la igualdad se aplica cuando *no existen irreversibilidades dentro del sistema* al ejecutar éste un ciclo, y la desigualdad se aplica cuando *se presentan irreversibilidades internas*. Esta interpretación se refiere, hasta el momento, al sistema combinado formado por el sistema más el sistema intermediario. Sin embargo, como el sistema intermediario está, por definición, libre de irreversibilidades, entonces el único sitio en que resulta posible que éstas se presenten es el sistema.

La ecuación 6.1 puede expresarse de modo equivalente como

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f = -\sigma_{ciclo} \tag{6.2}$$

donde σ_{ciclo} puede interpretarse como una variable que representa la "fuerza" de la desigualdad. El valor de σ_{ciclo} es positivo cuando se presentan irreversibilidades internas, nulo cuando no se presentan irreversibilidades internas, y nunca puede ser negativo. En resumen, la naturaleza del ciclo ejecutado por el sistema queda indicada por el valor de σ_{ciclo} como sigue:

$\sigma_{ciclo} = 0$ no se presentan irreversibilidades internas
$\sigma_{ciclo} > 0$ se presentan irreversibilidades internas
$\sigma_{ciclo} < 0$ imposible

De acuerdo con esto, σ_{ciclo} es una medida del efecto de las irreversibilidades presentes en el sistema que ejecuta el ciclo. Este punto será desarrollado más adelante en la Sec. 6.5, donde σ_{ciclo} se identificará como la *entropía generada* por las irreversibilidades internas durante el ciclo.

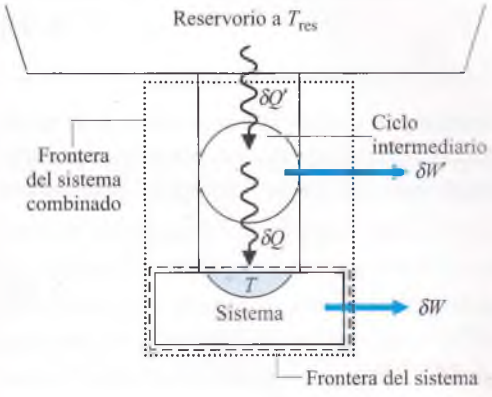


Figura 6.1 Ilustración empleada para demostrar la desigualdad de Clausius.

6.2 DEFINICIÓN DE VARIACIÓN DE ENTROPÍA

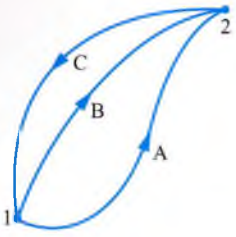


Figura 6.2 Dos ciclos internamente reversibles.

Una magnitud es una propiedad si, y sólo si, su cambio de valor entre dos estados es independiente del proceso (Sec. 1.3). Este aspecto del concepto de propiedad se utiliza en esta sección junto con la Ec. 6.2 para introducir la entropía.

En la Fig. 6.2 se representan dos ciclos realizados por un sistema cerrado. Un ciclo consiste en un proceso internamente reversible A, que va desde el estado 1 hasta el estado 2, seguido de un proceso internamente reversible C, que va desde el estado 2 hasta el estado 1. El otro ciclo consiste en un proceso internamente reversible B, que va desde el estado 1 hasta el estado 2, seguido del mismo proceso internamente reversible C, que va desde el estado 2 hasta el estado 1, como en el primer ciclo. Para el primer ciclo la Ec. 6.2 adopta la forma

$$\left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\right)_A + \left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T}\right)_C = -\overset{0}{\cancel{\sigma}}_{\text{ciclo}} \tag{6.3a}$$

y para el segundo ciclo

$$\left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\right)_B + \left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T}\right)_C = -\overset{0}{\cancel{\sigma}}_{\text{ciclo}} \tag{6.3b}$$

Al escribir las Ecs. 6.3 el término σ_{ciclo} se ha igualado a cero porque los ciclos están formados por procesos internamente reversibles.

Cuando la Ec. 6.3b se sustrae de la Ec. 6.3a

$$\left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\right)_A = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\right)_B$$

Este resultado nos indica que la integral de $\delta Q/T$ es idéntica para los dos procesos. Como A y B han sido elegidos arbitrariamente, se concluye que la integral de $\delta Q/T$ tiene el mismo valor para *todo* proceso internamente reversible entre los dos estados. En otras palabras, el valor de la integral depende únicamente de los estados extremos. Puede concluirse, en consecuencia, que la integral representa la variación de alguna propiedad del sistema.

Eligiendo el símbolo S para representar esta propiedad, que es llamada *entropía*, su variación vendrá dada por

definición de variación de entropía

$$S_2 - S_1 = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\right)_{\substack{\text{int}\\ \text{rev}}} \tag{6.4a}$$

donde el subíndice "int rev" se añade como recordatorio de que la integración debe realizarse sobre cualquiera de los procesos internamente reversibles que conectan los dos estados. La Ec. 6.4a es la ***definición de variación de entropía.*** En forma diferencial, la ecuación para la variación de entropía toma la forma

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\substack{\text{int}\\ \text{rev}}} \tag{6.4b}$$

La entropía es una propiedad *extensiva.*

unidades de entropía

Las ***unidades de entropía*** en el **SI** (Sistema Internacional) es J/K. La unidad empleada en el ***Sistema Inglés para la entropía*** es Btu/°R. Las unidades para la *entropía específica* en el SI son kJ/kg · K para s y kJ/kmol · K para $\bar{s}$. Las unidades para la *entropía específica* en el Sistema Inglés son Btu/lb · °R y Btu/lbmol · °R.

Puesto que la entropía es una propiedad, la variación de entropía de un sistema que evoluciona desde un estado a otro es el mismo para todos los procesos, reversibles o internamente irreversibles, que puedan desarrollarse entre dichos estados. Por tanto, la Ec. 6.4a permite la determinación de la variación de entropía que, una vez evaluada, identifica la magnitud de la variación de entropía para todos los procesos del sistema entre los dos estados. La evaluación de las variaciones de entropía se discutirá más tarde en la siguiente sección.

Debe quedar claro que la entropía se define y evalúa en términos de una integral particular para la cual *no se aporta una imagen física completa.* Esto ya lo hemos encontrado antes con la propiedad entalpía. La entalpía se ha introducido sin ninguna motivación de índole física en la Sec. 3.3.2. Después, en el Cap. 4, se ha demostrado que la entalpía resulta útil para el análisis termodinámico de sistemas abiertos. Como en el caso de la entalpía, para lograr una mejor apreciación de la entropía necesitaremos comprender *cómo* se utiliza y *para qué* se utiliza esta propiedad.

6.3 OBTENCIÓN DE VALORES DE ENTROPÍA

En el Cap. 3 vimos la forma de obtener valores de las propiedades, mediante tablas, gráficas, ecuaciones o programas de ordenador. Allí el interés se centraba en el cálculo de las propiedades p, v, T, u y h, necesarias para la aplicación de los balances de conservación de masa y energía. Para la aplicación del segundo principio se necesitan habitualmente los valores de la entropía. En esta sección consideraremos la forma de obtener valores de entropía.

6.3.1 CONSIDERACIONES GENERALES

La ecuación que define la variación de entropía, Ec. 6.4a, nos sirve como base para el cálculo de la entropía en función de un valor de referencia asignado en un estado de referencia. Tanto el valor de referencia como el estado de referencia pueden seleccionarse arbitrariamente. El valor de la entropía en un estado y en función del valor del estado de referencia x puede calcularse en principio mediante

$$S_y = S_x + \left(\int_x^y \frac{\delta Q}{T} \right)_{\substack{\text{int} \\ \text{rev}}} \tag{6.5}$$

donde S_x es el valor de referencia para la entropía en el estado de referencia especificado.

El uso de valores de entropía determinados con relación a un estado de referencia arbitrario es satisfactorio mientras se utilicen en cálculos que impliquen diferencias de entropía, de modo que los valores de referencia se anulen. Este planteamiento es suficiente para aplicaciones en las que la composición permanece constante. Cuando ocurran reacciones químicas, resultará necesario trabajar en términos de valores *absolutos* de entropía determinados a partir del *tercer principio* de la Termodinámica (Cap. 13).

VALORES DE LA ENTROPÍA PARA EL AGUA Y LOS REFRIGERANTES

Las tablas de valores termodinámicos fueron introducidas en la Sec. 3.3 para el agua y varios refrigerantes (Tablas A-2 a A-18). La entropía específica se tabula de la misma forma que las propiedades v, u y h, y los valores de la entropía se obtienen de forma similar.

Valores para el vapor. En la región de vapor sobrecalentado de las tablas para el agua y los refrigerantes, los valores de la entropía específica se tabulan junto con v, u y h en función de la temperatura y presión. ***Por ejemplo...*** considérense dos estados para el agua. En el estado 1 la presión es de 3 MPa y la temperatura es de 500°C. En el estado 2 la presión es $p_2 = 0{,}3$ MPa y la entropía específica es igual que en el estado 1. Se pretende determinar la temperatura en el estado 2. La entropía específica en el estado 1 se encuentra a partir de la Tabla A–4 que, para T_1, p_1, nos da $s_1 = 7{,}2338$ kJ/kg·K. El estado 2 está fijado por la presión, $p_2 = 0{,}3$ MPa, y por la entropía específica, $s_2 = 7{,}2338$ kJ/kg·K. Volviendo a la Tabla A–4, con $p = 0{,}3$ MPa e interpolando con s_2 entre 160 y 200°C, resulta que $T_2 = 183$°C. ▲

Valores de saturación. Para los estados saturados, los valores de s_f y s_g se tabulan como una función de la presión de saturación o de la temperatura de saturación. La entropía específica de una mezcla de fases líquido–vapor puede calcularse a partir del título

$$s = (1 - x)\, s_f + x s_g = s_f + x\,(s_g - s_f) \tag{6.6}$$

Estas relaciones son de la misma forma que las utilizadas para v, u y h en la Sec. 3.3. ***Por ejemplo...*** determinaremos la entropía específica del Refrigerante 134a en un estado donde la temperatura es de 0°C y la energía interna específica es de 138,43 kJ/kg. Tomando la Tabla A–10, el valor dado para u queda localizado entre u_f y u_g a 0°C, por tanto el sistema está constituido por una mezcla de fases líquido–vapor. El título de la mezcla puede determinarse a partir del valor conocido para la energía interna específica

$$x = \frac{u - u_f}{u_g - u_f} = \frac{138{,}43 - 49{,}79}{227{,}06 - 49{,}79} = 0{,}5$$

Luego, tomando valores de la Tabla A–10

$$\begin{aligned} s &= (1 - x) s_f \,1\, x s_g \\ &= (0{,}5)(0{,}1970)\,1\,(0{,}5)(0{,}9190)\;5\;0{,}5580 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

▲

Valores para líquidos. Los datos para líquido comprimido se presentan en la Tabla A–5 para el agua. En esta tabla s, v, u y h están tabulados en función de la temperatura y presión como en la tabla de vapor sobrecalentado, por lo cual ambas tablas se utilizan del mismo modo. En ausencia de datos para líquido comprimido, el valor de la entropía específica puede estimarse de la misma forma en que se estimaban los valores de u y v para el estado líquido (Sec. 3.3.6), empleando el valor del líquido saturado a la temperatura dada

$$s\,(T, p) \approx s_f\,(T) \tag{6.7}$$

Por ejemplo... supóngase que se necesita el valor de la entropía específica del agua a 25 bar y 200°C. A partir de la Tabla A–5 se obtiene directamente una entropía específica de $s = 2{,}3294$ kJ/kg · K. Empleando el valor de la entropía específica del líquido saturado a

200°C, proveniente de la Tabla A–2, la entropía específica se aproximará según la Ec. 6.7 a $s = 2{,}3309$ kJ/kg · K, que es muy aproximado al valor precedente. ▲

Los valores de la entropía específica para el agua y los refrigerantes, incluidos en las Tablas A–2 a A–18, son relativos a las correspondientes asignaciones para el estado de referencia. Para el agua, la entropía del líquido saturado a 0,01°C se asigna igual a cero. Para los refrigerantes, la entropía del líquido saturado a –40°C se asigna igual a cero.

VALORES DE LA ENTROPÍA MEDIANTE DIAGRAMAS

El uso de diagramas de propiedades como herramienta en la solución de problemas se ha destacado en distintas ocasiones a lo largo de este libro. Cuando se aplica el segundo principio resulta útil, a menudo, localizar los estados y representar los procesos en los diagramas que tienen la entropía como una coordenada. De estos diagramas los más utilizados son el diagrama temperatura–entropía (T–s) y el diagrama entalpía–entropía (h–s).

Diagrama temperatura–entropía. Las características más relevantes del diagrama temperatura–entropía se muestran en la Fig. 6.3. En la Fig. A–7 puede verse una versión más detallada de este diagrama para el agua. Obsérvese que dicha figura muestra las líneas de entalpía constante. Nótese también que en la región de vapor sobrecalentado las líneas de volumen específico constante tienen mayor pendiente que las líneas de presión constante. En la región de coexistencia de fases líquido–vapor se dibujan también las líneas de título constante. En algunas figuras las líneas de título constante aparecen como líneas de *porcentaje de humedad* constante. El porcentaje de humedad se define como el cociente entre la masa de líquido y la masa total.

En la región de vapor sobrecalentado del diagrama T–s, las líneas de entalpía específica constante tienden a ser horizontales al reducirse la presión. Estos estados se muestran dentro del área sombreada en la Fig. 6.3. Para los estados en esta región del diagrama la entalpía está determinada principalmente por la temperatura. La variación en la presión entre estados tiene un efecto pequeño: $h(T, p) \approx h(T)$. Es en esta región del diagrama donde el modelo de gas ideal proporciona una aproximación razonable. Para los estados de vapor sobrecalentado localizados fuera del área sombreada se requerirán tanto la presión como la temperatura para evaluar la entalpía, y el modelo de gas ideal no es aplicable.

Diagrama entalpía–entropía. Las características esenciales del diagrama entalpía–entropía, conocido comúnmente como ***diagrama de Mollier,*** se muestran en la Fig. 6.4. Un diagrama detallado para el agua se recoge en la Fig. A–8. Obsérvese la localización del punto crítico y la forma de las líneas de presión y temperatura constante. En la región de equilibrio de fases líquido–vapor se representan las líneas de título constante (en algunos diagramas se representan las líneas de porcentaje de humedad constante). Este diagrama se elabora para evaluar las propiedades de los estados de vapor sobrecalentado y de mezclas de dos fases líquido–vapor. La zona de líquido rara vez se representa en este diagrama. En la región de vapor sobrecalentado las líneas de temperatura constante tienden hacia la horizontalidad según va disminuyendo la presión. Estos estados se recogen de manera aproximada en el área sombreada de la Fig. 6.4. Esta se corresponde con el área sombreada en el diagrama temperatura–entropía de la Fig. 6.3, donde el modelo de gas ideal proporciona una aproximación razonable.

diagrama de Mollier

Por ejemplo… para ilustrar el uso del diagrama de Mollier considérense dos estados del agua. El estado 1 tiene $T_1 = 240$°C, $p_1 = 0{,}10$ MPa. Se desea determinar la entalpía especí-

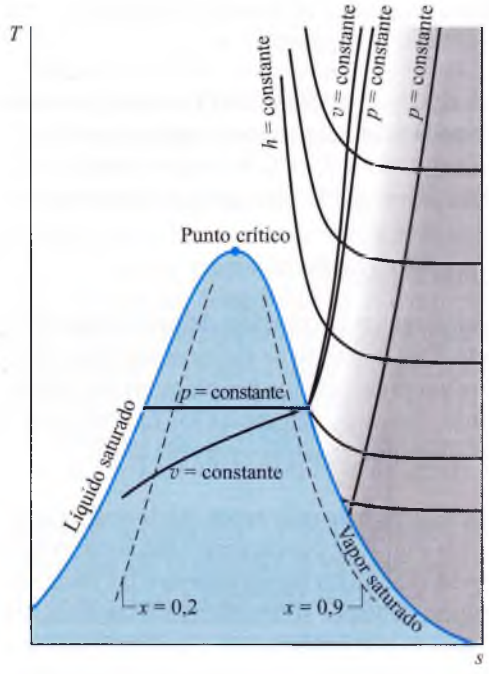


Figura 6.3 Diagrama temperatura–entropía.

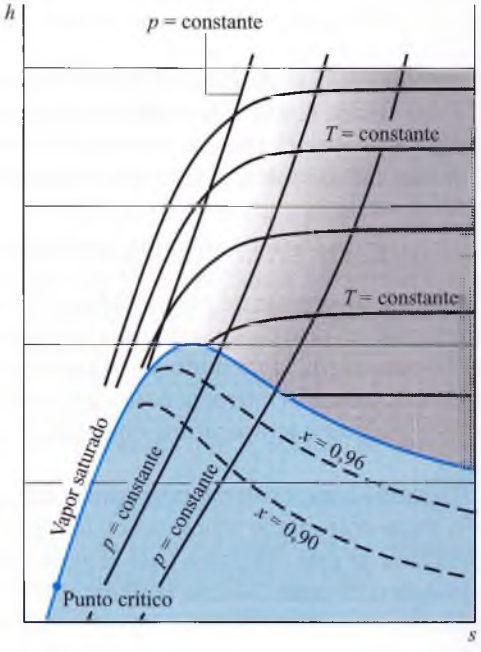


Figura 6.4 Diagrama entalpía–entropía.

fica y el título en el estado 2, donde $p_2 = 0{,}01$ MPa y $s_2 = s_1$. Volviendo a la Fig. A–8, el estado 1 resulta estar localizado en la región de vapor sobrecalentado. Trazando una línea vertical hacia la región de equilibrio de fases líquido–vapor, se localiza el estado 2. El título y la entalpía específica recogidos así de la figura concuerdan aproximadamente con los valores obtenidos usando las Tablas A-3 y A-4: $x_2 = 0{,}98$ y $h_2 = 2537$ kJ/kg. ▲

USO DE LAS ECUACIONES *T dS*

Aunque la variación de entropía entre dos estados puede determinarse en principio utilizando la Ec. 6.4a, este tipo de cálculo también puede realizarse empleando las ecuaciones *T dS* desarrolladas en esta sección. Las ecuaciones *T dS* permiten evaluar las variaciones de entropía a partir de datos de otras propiedades de más fácil medición. Su uso para evaluar las variaciones de entropía para gases ideales se recoge en la Sec. 6.3.2 y para sustancias incompresibles en la Sec. 6.3.3. Sin embargo, la importancia de las ecuaciones *T dS* es mayor que la que supone su papel en la asignación de valores a la entropía. En el Cap. 11 serán utilizadas como punto de partida para la obtención de muchas relaciones importantes entre las propiedades de una sustancia pura, simple y compresible, incluyendo algunas que permiten construir las tablas de propiedades que proporcionan *u*, *h* y *s*.

Las ecuaciones *T dS* se obtienen considerando una sustancia pura, simple y compresible que desarrolla un proceso internamente reversible. En ausencia de movimiento en el sistema y de los efectos de la gravedad, la expresión diferencial del balance de energía es

$$(\delta Q)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = dU + (\delta W)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} \tag{6.8}$$

Por definición de sistema simple compresible (Sec. 3.1), el trabajo viene dado por

$$(\delta W)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = p\,dV \tag{6.9a}$$

Reordenando la Ec. 6.4b, la transferencia de calor es

$$(\delta Q)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = T\,dS \tag{6.9b}$$

Sustituyendo las Ecs. 6.9 en la Ec. 6.8 se obtiene la ***primera ecuación T dS***:

$$T\,dS = dU + p\,dV \tag{6.10}$$

primera ecuación T dS

La *segunda* ecuación $T\,dS$ se obtiene a partir de la Ec. 6.10 utilizando $H = U + pV$. Diferenciando

$$dH = dU + d(pV) = dU + p\,dV + V\,dp$$

Reordenando

$$dU + p\,dV = dH - V\,dp$$

Sustituyendo esta ecuación en la Ec. 6.10 se obtiene la ***segunda ecuación T dS***:

$$T\,dS = dH - V\,dp \tag{6.11}$$

segunda ecuación T dS

Las ecuaciones $T\,dS$ pueden escribirse tomando como base la unidad de masa

$$T\,ds = du + p\,dv \tag{6.12a}$$

$$T\,ds = dh - v\,dp \tag{6.12b}$$

o en base molar

$$T\,d\bar{s} = d\bar{u} + p\,d\bar{v} \tag{6.13a}$$

$$T\,d\bar{s} = d\bar{h} - \bar{v}\,dp \tag{6.13b}$$

Aun cuando las ecuaciones $T\,dS$ se han obtenido considerando un proceso internamente reversible, una variación de entropía obtenida por integración de estas ecuaciones es la variación de entropía de *cualquier* proceso, reversible o irreversible, entre dos estados de equilibrio. Como la entropía es una propiedad, la variación de entropía entre dos estados es independiente de los detalles del proceso que liga los estados inicial y final.

Como ejercicio que muestra el uso de las ecuaciones $T\,dS$, considérese el cambio de fase desde líquido saturado hasta vapor saturado a temperatura y presión constantes. Como la presión es constante, la Ec. 6.12b se reduce a

$$ds = \frac{dh}{T}$$

Entonces, como la temperatura también permanece constante durante el cambio de fase

$$s_g - s_f = \frac{h_g - h_f}{T} \tag{6.14}$$

Esta relación nos muestra una forma de calcular $s_g - s_f$ a partir de las tablas de propiedades. ***Por ejemplo...*** considérese el R134a a 0°C. A partir de la Tabla A–10, $h_g - h_f = 197{,}21$ kJ/kg. Por tanto, de la Ec. 6.14:

$$s_g - s_f = \frac{197{,}21 \text{ kJ/kg}}{273{,}15 \text{ K}} = 0{,}7220 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

valor que coincide con el valor calculado utilizando directamente los valores s_f y s_g presentes en la tabla. ▲

6.3.2 VARIACIÓN DE ENTROPÍA DE UN GAS IDEAL

En esta sección se emplean las ecuaciones $T\,dS$ para evaluar la variación de entropía entre dos estados de un gas ideal. Resulta conveniente comenzar expresando las Ecs. 6.12 como

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T}\,dv \tag{6.15}$$

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T}\,dp \tag{6.16}$$

Para un gas ideal, $du = c_v\,(T)\,dT$, $dh = c_p\,(T)\,dT$, y $pv = RT$. A partir de estas relaciones, las Ecs. 6.15 y 6.16 se transforman, respectivamente, en

$$ds = c_v(T)\frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v} \qquad \text{y} \qquad ds = c_p(T)\frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p} \tag{6.17}$$

Como R es una constante, los últimos términos de las Ecs. 6.17 pueden integrarse directamente. Sin embargo, ya que c_v y c_p son funciones de la temperatura para gases ideales, resultará necesario disponer de información acerca de las relaciones funcionales antes de que pueda realizarse la integración del primer término de estas ecuaciones. Puesto que los dos calores específicos están relacionados por

$$c_p\,(T) = c_v\,(T) + R \tag{3.44}$$

donde R es la constante de los gases, bastará con conocer la función correspondiente a uno cualquiera de ellos.

Integrando las Ecs. 6.17 se obtiene, respectivamente,

$$s(T_2, v_2) - s(T_1, v_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T)\frac{dT}{T} + R\ln\frac{v_2}{v_1} \tag{6.18}$$

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T)\frac{dT}{T} - R\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{6.19}$$

Utilización de las tablas de gas ideal. Como en el caso de la energía interna y la entalpía, la evaluación de las variaciones de entropía de los gases ideales puede reducirse a un tratamiento tabular adecuado. Para introducirlo, se comienza seleccionando un estado de referencia y su valor de entropía asociado: el valor de la entropía específica se considera igual a cero en el estado en que la temperatura es de 0 K y la presión es de 1 atmósfera. Utilizando entonces la Ec. 6.19 se determina la entropía específica de un estado de temperatura T y presión 1 atm con relación al estado de referencia prefijado

$$s^\circ(T) = \int_0^T \frac{c_p(T)}{T}\,dT \tag{6.20}$$

El símbolo $s^\circ(T)$ denota la entropía específica a la temperatura T y a la *presión de 1 atmósfera.* Como s° depende solamente de la temperatura, puede ser tabulada en función de esta propiedad, al igual que h y u. Para el aire como gas ideal, la Tabla A–22 proporciona los valores de s° en kJ/kg·K. Los valores de $\bar{s}^\circ$ en kJ/kmol·K, para otros gases comunes, se recogen en las Tablas A–23. Como la integral de la Ec. 6.19 puede expresarse en términos de s°

$$\int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} = \int_0^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - \int_0^{T_1} c_p \frac{dT}{T} = s^\circ(T_2) - s^\circ(T_1)$$

se concluye que la Ec. 6.19 se puede escribir como

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = s^\circ(T_2) - s^\circ(T_1) - R \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{6.21a}$$

o en base molar

$$\bar{s}(T_2, p_2) - \bar{s}(T_1, p_1) = \bar{s}^\circ(T_2) - \bar{s}^\circ(T_1) - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{6.21b}$$

Las Ecs. 6.21 y los valores tabulados para s° o $\bar{s}^\circ$ apropiados, permiten calcular las variaciones de entropía que contienen de forma **explícita** la dependencia del calor específico con la temperatura. ***Por ejemplo...*** calculemos la variación de entropía específica, en kJ/kg·K, de un aire modelado como gas ideal desde un estado con $T_1 = 300$ K y $p_1 = 1$ bar hasta un estado con $T_2 = 1000$ K y $p_2 = 3$ bar. Utilizando la Ec. 6.21a y los valores de la Tabla A-22

$$\begin{aligned} s_2 - s_1 &= s^\circ(T_2) - s^\circ(T_1) - R \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= (2{,}96770 - 1{,}70203)\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} - \frac{8{,}314}{28{,}97}\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \ln \frac{3\ \text{bar}}{1\ \text{bar}} \\ &= 0{,}9504\ \text{kJ/kg}\cdot\text{K} \quad \blacktriangle \end{aligned}$$

Utilización de las funciones $c_p(T)$. Si no se dispone de los valores s° o $\bar{s}^\circ$ tabulados para el gas considerado, las integrales de las Ecs. 6.18 y 6.19 se pueden evaluar analítica o numéricamente, utilizando los datos de calores específicos proporcionados en las Tablas A–20 y A–21.

Cuando se considera que los calores específicos c_v y c_p son constantes, las Ecs. 6.18 y 6.19 se transforman, respectivamente, en

$$s(T_2, v_2) - s(T_1, v_1) = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \tag{6.22}$$

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{6.23}$$

Estas ecuaciones junto con las Ecs. 3.50 y 3.51, que dan Δu y Δh, respectivamente, se pueden aplicar cuando se considera el modelo de gas ideal con calores específicos constantes.

Por ejemplo... determínese la variación de entropía específica, en kJ/kg · K de aire considerado gas ideal que sufre un proceso desde un estado con $T_1 = 300$ K y $p_1 = 1$ bar hasta un estado con $T_2 = 400$ K y $p_2 = 5$ bar. Debido al relativamente pequeño cambio de temperatura consideramos constante el valor de c_p, calculado a 350 K. Usando la Ec. 6.23 y $c_p = 1{,}008$ kJ/kg · K de la Tabla A-20

$$\begin{aligned}\Delta s &= c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= \left(1{,}008 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right) \ln\left(\frac{400 \text{ K}}{300 \text{ K}}\right) - \left(\frac{8{,}314}{28{,}97} \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right) \ln\left(\frac{5 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}\right) \\ &= -0{,}1719 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \quad \blacktriangle\end{aligned}$$

Cálculo con ordenador. Para el aire y otros gases modelados como gas ideal, *IT* y otros programas de ordenador utilizan la Ec. 6.19 y, *directamente,* proporcionan la entropía referida a un valor de referencia (0 kJ/kg·K) para el estado de referencia (0 K, 1atm). Conviene tener presente que el valor que proporcionan[1] es directamente el de la entropía y que no usan el valor $s°$.

6.3.3 VARIACIÓN DE ENTROPÍA DE UNA SUSTANCIA INCOMPRESIBLE

El modelo de sustancia incompresible introducido en la Sec. 3.3.6 supone que el volumen específico (densidad) es constante y que el calor específico depende únicamente de la temperatura, $c_v = c(T)$. De acuerdo con esto, la variación diferencial en la energía interna específica es $du = c(T)\, dT$ y la Ec. 6.15 se reduce a

$$ds = \frac{c(T)\, dT}{T} + \frac{p\, \cancelto{0}{dv}}{T} = \frac{c(T)\, dT}{T}$$

[1] **Nota del traductor:** Hay que tener en cuenta que los valores obtenidos mediante un programa de ordenador pueden diferir ligeramente de los obtenidos con las tablas de este libro si, en sus cálculos, el programa utiliza, para el modelo de la sustancia, expresiones distintas a las empleadas en la construcción de dichas tablas, aunque utilice los mismos valores de referencia (véase la Sec 6.3.1). Cuando los valores de referencia sean distintos, el cálculo de propiedades puede ofrecer resultados muy dispares en el caso de las propiedades específicas, aunque las expresiones utilizadas sean las mismas. En cambio, las variaciones de las propiedades específicas entre dos estados, se hayan calculado a partir de valores proporcionados por un programa o a partir de las tablas, presentarán resultados concordantes.

Por integración, la variación de entropía específica es

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c(T)}{T}\, dT \qquad \text{(incompresible)}$$

Cuando se supone que el calor específico es constante, la expresión anterior se transforma en

$$s_2 - s_1 = c \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(incompresible, } c \text{ constante)} \tag{6.24}$$

La Ec. 6.24 junto con las Ecs. 3.20, que dan Δu y Δh, respectivamente, se pueden aplicar cuando se considera el modelo de líquidos o sólidos incompresibles. Los calores específicos de algunos sólidos y líquidos comunes se recogen en la Tabla A-19.

6.4 VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN PROCESOS INTERNAMENTE REVERSIBLES

En esta sección se considera la relación entre la variación de entropía y la transferencia de calor en procesos internamente reversibles. Los conceptos que se introducen tienen importantes aplicaciones en las siguientes secciones de este libro. La presente discusión se limita al caso de sistemas cerrados. En la Sec. 6.9 se verán consideraciones similares para volúmenes de control.

Cuando un sistema cerrado desarrolla un proceso internamente reversible, su entropía puede aumentar, disminuir o permanecer constante. Esto puede verse utilizando la Ec. 6.4b

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\substack{\text{int}\\ \text{rev}}}$$

la cual indica que cuando un sistema cerrado que desarrolla un proceso internamente reversible recibe energía por transferencia de calor, éste experimenta un incremento de entropía. A la inversa, cuando el sistema cede energía mediante transferencia de calor, su entropía disminuye. Esto se puede interpretar como que a la transferencia de calor le *acompaña* una transferencia de entropía. La dirección de la transferencia de entropía es la misma que la de la transferencia de calor. En un proceso *adiabático* internamente reversible la entropía permanecerá constante. A un proceso de entropía constante se le denomina ***proceso isoentrópico.*** *proceso isoentrópico*

Reordenando, la expresión anterior se transforma en

$$(\delta Q)_{\substack{\text{int}\\ \text{rev}}} = T\, dS$$

Integrando desde el estado inicial 1 hasta el estado final 2

$$Q_{\substack{\text{int}\\ \text{rev}}} = \int_1^2 T\, dS \tag{6.25}$$

A partir de la Ec. 6.25 puede concluirse que una transferencia de energía por calor a un sistema cerrado durante un proceso internamente reversible podrá representarse como un área en el diagrama temperatura–entropía. La Fig. 6.5 ilustra la interpretación en forma de área de la transferencia de calor para un proceso internamente reversible arbitrario en

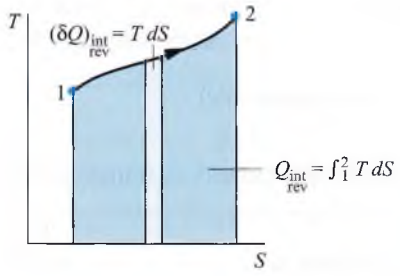


Figura 6.5 Área que representa la transferencia de calor en un proceso internamente reversible.

el que varía la temperatura. Obsérvese que la temperatura debe estar en kelvin, y que la superficie es el área completa bajo la línea que representa al proceso (área sombreada). Nótese también que la interpretación de que esta área representa la transferencia de calor no es válida para procesos irreversibles, lo cual será demostrado más adelante.

ciclo de Carnot

Para proporcionar un ejemplo representativo tanto de la variación de entropía que acompaña a la transferencia de calor como de la interpretación de éste mediante una superficie, considérese la Fig. 6.6*a*, que muestra un ***ciclo de potencia de Carnot*** (Sec. 5.7). El ciclo consiste en cuatro procesos internamente reversibles en serie: dos procesos isotermos alternados con dos procesos adiabáticos. En el proceso 2–3, el sistema recibe calor mientras su temperatura permanece constante a T_C. La entropía del sistema aumenta debido a la transferencia de calor. Para este proceso la Ec. 6.25 proporciona $Q_{23} = T_C\,(S_3 - S_2)$, por tanto el área 2–3–a–b–2 de la Fig. 6.6*a* representa al calor recibido en este proceso. El proceso 3–4 es adiabático e internamente reversible y, por tanto, es también un proceso isoentrópico (entropía constante). El proceso 4–1 es un proceso isotermo a T_F durante el cual el sistema cede calor. Como la transferencia de entropía acompaña a la transferencia de calor, la entropía del sistema disminuye. Para este proceso, la Ec. 6.25 nos da $Q_{41} = T_F\,(S_1 - S_4)$, cuyo valor es negativo. El área 4–1–b–a–4 de la Fig. 6.6*a* representa la *magnitud* del calor cedido Q_F. El proceso 1–2, que completa el ciclo, es adiabático e internamente reversible (isoentrópico). El trabajo neto de cualquier ciclo es igual al calor neto intercambiado, por tanto el área encerrada 1–2–3–4–1 representa el trabajo neto del ciclo. El rendimiento térmico del ciclo puede expresarse también en función de las áreas:

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_{23}} = \frac{\text{área 1-2-3-4-1}}{\text{área 2-3-a-b-2}}$$

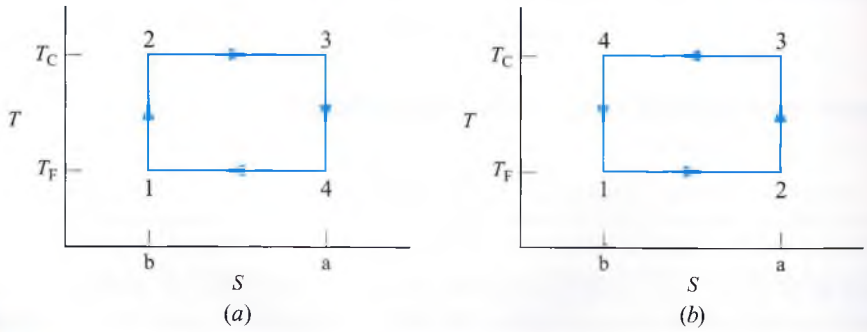


Figura 6.6 Ciclos de Carnot en el diagrama temperatura–entropía. (*a*) Ciclo de potencia. (*b*) Ciclo de refrigeración o bomba de calor.

El numerador de esta expresión es $(T_C - T_F)(S_3 - S_2)$ y el denominador es $T_C(S_3 - S_2)$, por tanto el rendimiento térmico puede calcularse en función sólo de las temperaturas: $\eta = 1 - T_F/T_C$. Si el ciclo se invirtiera, como muestra la Fig. 6.6*b*, el resultado correspondería a un ciclo de refrigeración de Carnot o a un ciclo de bomba de calor de Carnot. En la dirección inversa, el calor es transferido al sistema mientras su temperatura permanece a T_F y, por tanto, su entropía aumenta en el proceso 1–2. En el proceso 3–4 el calor es cedido por el sistema mientras su temperatura permanece constante a T_C y su entropía disminuye.

Para una mayor ilustración de los conceptos introducidos en esta sección, el siguiente ejemplo considera un proceso internamente reversible del agua contenida en un conjunto cilindro-pistón.

Ejemplo 6.1

PROBLEMA PROCESO INTERNAMENTE REVERSIBLE DEL AGUA

Un dispositivo cilindro–pistón contiene inicialmente agua líquida saturada a 100°C. El sistema sufre un proceso en el que el pistón se desliza libremente en el cilindro y el agua alcanza su estado correspondiente de vapor saturado. El cambio de estado se produce por un proceso de calentamiento internamente reversible a presión y temperatura constantes. Determínense el trabajo y el calor intercambiados por unidad de masa, ambos en kJ/kg.

SOLUCIÓN

Conocido: El agua contenida en un dispositivo cilindro–pistón sufre un proceso internamente reversible a 100°C, pasando de líquido saturado a vapor saturado.

Se debe hallar: El calor y trabajo intercambiados por unidad de masa.

Datos conocidos y diagramas:

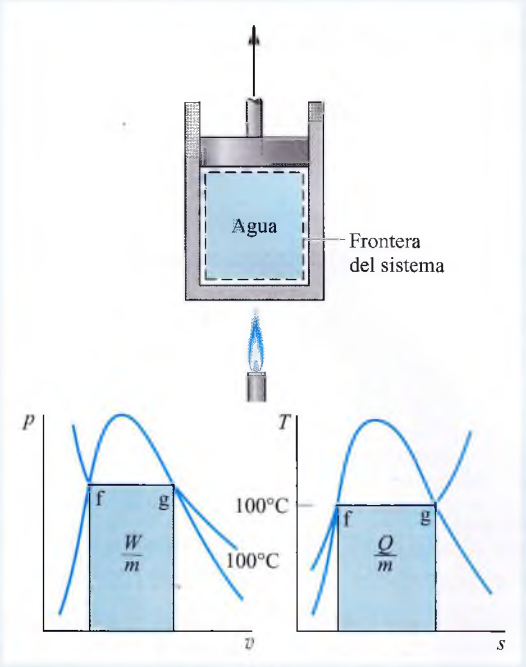


Figura E.6.1

Consideraciones e hipótesis:

1. El agua contenida en el dispositivo cilindro–pistón es un sistema cerrado.
2. El proceso es internamente reversible.
3. La temperatura y presión son constantes durante el proceso.
4. No hay cambio de energía cinética y potencial entre los estados inicial y final.

Análisis: A presión constante el trabajo es

$$\frac{W}{m} = \int_f^g p\,dv = p(v_g - v_f)$$

Tomando valores de la Tabla A–2

$$\frac{W}{m} = (1{,}014 \text{ bar})(1{,}673 - 1{,}0435 \times 10^{-3})\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right)\left|\frac{10^5 \text{ N/m}^2}{1 \text{ bar}}\right|\left|\frac{1 \text{ kj}}{10^3 \text{ N} \cdot \text{m}}\right|$$
$$= 170 \text{ kJ/kg}$$

Como el proceso es internamente reversible y a temperatura constante, la Ec. 6.25 da

$$Q = \int_f^g T\,dS = m\int_f^g T\,dS$$

o

$$\frac{Q}{m} = T(s_g - s_f)$$

Tomando valores de la Tabla A–2

1

$$\frac{Q}{m} = (373{,}15 \text{ K})(7{,}3549 - 1{,}3069)\text{kJ/kg} \cdot \text{K} = 2257 \text{ kJ/kg}$$

Como se muestra en la figura, el trabajo y el calor pueden representarse como áreas en los diagramas *p–v* y *T–s*, respectivamente.

---

1 El calor absorbido podría determinarse alternativamente a partir del balance de energía para la unidad de masa

$$u_g - u_f = \frac{Q}{m} - \frac{W}{m}$$

Sustituyendo $W/m = p\,(v_g - v_f)$ y resolviendo

$$\frac{Q}{m} = (u_g - u_f) + p(v_g - v_f)$$
$$= (u_g + pv_g) - (u_f + pv_f)$$
$$= h_g - h_f$$

A partir de la Tabla A–2 a 100°C, $h_g - h_f = 2257$ kJ/kg, que es el mismo valor obtenido para Q/m en la solución anterior.

6.5 BALANCE DE ENTROPÍA PARA SISTEMAS CERRADOS

En esta sección se utilizan la desigualdad de Clausius, expresada por la Ec. 6.2, y la ecuación que define la variación de entropía para desarrollar el *balance de entropía* para sistemas cerrados. El balance de entropía es una expresión del segundo principio particularmente conveniente para el análisis termodinámico. El balance de entropía para volúmenes de control se obtendrá en la Sec. 6.6.

6.5.1 OBTENCIÓN DEL BALANCE DE ENTROPÍA

En la Fig. 6.7 se muestra un ciclo ejecutado por un sistema cerrado. El ciclo consiste en el proceso I, durante el cual pueden presentarse irreversibilidades internas, seguido del proceso internamente reversible R. Para este ciclo, la Ec. 6.2 toma la forma

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = -\sigma \tag{6.26}$$

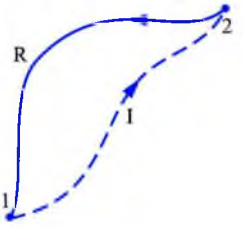


Figura 6.7 Ciclo utilizado para obtener el balance de entropía.

donde la primera integral corresponde al proceso I y la segunda al proceso R. El subíndice f en la primera integral se emplea para recordar que el integrando debe evaluarse en la frontera del sistema. La segunda integral no requiere este subíndice porque la temperatura es uniforme a lo largo y ancho del sistema, en cada uno de los estados intermedios de un proceso internamente reversible. Como no existen irreversibilidades asociadas con el proceso R, el término σ_{ciclo} de la Ec. 6.2, que tiene en cuenta el efecto de las irreversibilidades durante el ciclo, se referirá únicamente al proceso I y en la Ec. 6.26 se denota como σ, simplemente.

Aplicando la definición la variación de entropía, la segunda integral de la Ec. 6.26 puede expresarse como

$$S_1 - S_2 = \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}}$$

Con esto, la Ec. 6.26 se transforma en

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f + (S_1 - S_2) = -\sigma$$

Finalmente, reordenando la última ecuación, se obtiene el ***balance de entropía para sistemas cerrados:***

$$\underbrace{S_2 - S_1}_{\substack{\text{variación de}\\\text{entropía}}} = \underbrace{\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f}_{\substack{\text{transferencia}\\\text{de entropía}}} + \underbrace{(\sigma)}_{\substack{\text{generación}\\\text{de entropía}}} \tag{6.27}$$

balance de entropía para sistemas cerrados

Si los estados límite del proceso son fijos, la variación de entropía en el primer miembro de la Ec. 6.27 podrá calcularse independientemente de los detalles del proceso. Sin embargo, los dos términos del segundo miembro dependen explícitamente de la naturaleza del proceso y no pueden determinarse si únicamente se conocen los estados inicial y final. El primer término del segundo miembro de la Ec. 6.27 está relacionado con el calor

transferencia de entropía que acompaña a la transferencia de calor

transferido al sistema, o desde él, durante el proceso. Este término puede ser interpretado como *la **transferencia de entropía que acompaña a la transferencia de calor.*** La dirección de la transferencia de entropía es la misma que la de la transferencia de calor, y también se le aplica el mismo convenio de signos: Un valor positivo significará que la entropía se transfiere al sistema, y un valor negativo significará que la entropía es transferida desde el sistema. Cuando no haya transferencia de calor tampoco habrá transferencia de entropía.

generación de entropía

La variación de entropía del sistema no se debe únicamente a la transferencia de entropía, sino que también se debe en parte al segundo término del segundo miembro de la Ec. 6.27, denotado por σ. Este término es positivo cuando se producen irreversibilidades internas durante el proceso, y desaparece cuando no se producen. Esto puede describirse diciendo que hay ***generación de entropía*** dentro del sistema como efecto de las irreversibilidades. El segundo principio de la Termodinámica puede interpretarse como un requisito de que la entropía se genere por irreversibilidades y se conserve sólo en el caso límite en que las irreversibilidades desaparecen. Como σ mide el efecto de las irreversibilidades presentes en el interior del sistema durante el proceso, su valor dependerá de la naturaleza del proceso y no sólo de los estados inicial y final. Por tanto *no* es una propiedad.

Al aplicar el balance de entropía a un sistema cerrado resulta esencial recordar los requisitos impuestos por el segundo principio a la generación de entropía: el segundo principio requiere que la *generación* de entropía tenga un valor positivo o nulo, es decir,

$$\sigma : \begin{cases} > 0 & \text{proceso internamente irreversible} \\ = 0 & \text{proceso internamente reversible} \end{cases} \tag{6.28}$$

El valor de la entropía generada nunca puede ser negativo. Por el contrario, la *variación* de entropía de un sistema puede ser positivo, negativo o nulo:

$$S_2 - S_1 : \begin{cases} > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{cases} \tag{6.29}$$

Como para otras propiedades, la variación de entropía puede determinarse sin conocer los detalles del proceso.

Por ejemplo... para ilustrar los conceptos de transferencia de entropía y producción de entropía, así como la naturaleza contable del balance de entropía, considérese la Fig. 6.8. Esta figura muestra un sistema formado por un gas o un líquido contenido en un depósito rígido, removido por un agitador de paletas mientras recibe el calor Q desde un foco. La temperatura en la parte de la frontera donde se produce la transferencia de calor es constante e idéntica a la temperatura del foco, T_f. Por definición, el foco está libre de irreversibilidades; sin embargo, el sistema no está libre de ellas pues el rozamiento por la agitación del fluido está evidentemente presente y aún pueden existir otro tipo de irreversibilidades en el interior del sistema.

Apliquemos ahora el balance de entropía tanto al sistema como al foco. Como T_f es constante, la integral en la Ec. 6.27 puede evaluarse fácilmente, y el balance de entropía para el sistema se reduce a

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T_f} + \sigma \tag{6.30}$$

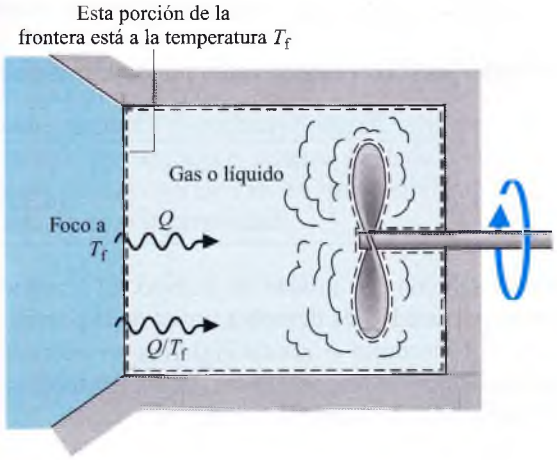


Figura 6.8 Ilustración de los conceptos de transferencia de entropía y creación de entropía.

donde Q/T_f contabiliza la transferencia de entropía al sistema como resultado de la transferencia de calor Q. El balance de entropía aplicado al *foco* o *reservorio* adoptará la forma

$$\Delta S]_{res} = \frac{Q_{res}}{T_f} + \overset{0}{\sigma_{res}}$$

donde la generación de entropía se hace igual a cero porque el reservorio está libre de irreversibilidades. Como $Q_{res} = -Q$, la última ecuación puede escribirse como

$$\Delta S]_{res} = -\frac{Q}{T_f}$$

El signo menos indica que la entropía abandona el reservorio acompañando al calor evacuado. En consecuencia, la entropía del reservorio *disminuye* en una cantidad igual a la entropía transferida desde el mismo hacia el sistema. Sin embargo, como muestra la Ec. 6.30, la variación de entropía del sistema *excede* la cantidad de entropía transferida al mismo porque existe generación de entropía en su interior. ▲

Si el flujo de calor se produjera en el ejemplo anterior en la dirección opuesta, pasando desde el sistema hacia el reservorio, la magnitud de la entropía transferida sería la misma, pero su dirección sería la contraria. En este caso la entropía del sistema podría *disminuir* si la cantidad de entropía transferida *desde* el sistema *al* reservorio *excediera* de la cantidad de entropía generada dentro del sistema a causa de las irreversibilidades. Finalmente, obsérvese que no existe una transferencia de entropía asociada con el flujo de trabajo.

6.5.2 FORMAS DEL BALANCE DE ENTROPÍA PARA UN SISTEMA CERRADO

El balance de entropía puede ser expresado en varias formas, de modo que cada una de ellas resulte más conveniente para algún tipo de análisis. Por ejemplo, si la transferencia de calor tiene lugar en distintas zonas de la frontera de un sistema donde la temperatura no varía ni con la posición ni con el tiempo, el término de transferencia de entropía puede expresarse como un sumatorio, de modo que la Ec. 6.27 adopta la forma

$$S_2 - S_1 = \sum_j \frac{Q_j}{T_j} + \sigma \qquad (6.31)$$

donde Q_j / T_j es la cantidad de entropía transferida a través de la porción de frontera cuya temperatura es T_j.

El ***balance de entropía por unidad de tiempo para sistemas cerrados*** puede expresarse como

balance de entropía por unidad de tiempo para sistemas cerrados

$$\frac{dS}{dt} = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{\sigma} \tag{6.32}$$

donde dS/dt es la variación en la entropía del sistema por unidad de tiempo. El término $\dot{Q}_j / T_j$ representa la transferencia de entropía por unidad de tiempo a través de la porción de frontera cuya temperatura instantánea es T_j. El término $\dot{\sigma}$ contabiliza la generación de entropía por unidad de tiempo debido a las irreversibilidades localizadas dentro del sistema.

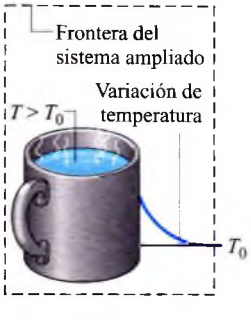
A veces resulta conveniente expresar el balance de entropía en forma diferencial:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f + \delta\sigma \tag{6.33}$$

Nótese que las diferenciales de las variables Q y σ, que no son propiedades, se escriben, respectivamente, como δQ y $\delta\sigma$. Cuando no hay irreversibilidades internas, $\delta\sigma$ se anula y la Ec. 6.33 se reduce a la Ec. 6.4b.

6.5.3 CÁLCULO DE LA GENERACIÓN Y TRANSFERENCIA DE ENTROPÍA

Independientemente de la forma que tome el balance de entropía, el objetivo en muchas aplicaciones es evaluar el término de entropía generada. Sin embargo, el valor de la entropía generada en un sistema por un determinado proceso no es relevante, muchas veces, si se considera de manera aislada. Su importancia se determina normalmente por comparación. Por ejemplo, la entropía generada en un componente deberá compararse con los valores de entropía generada en los otros componentes que formen parte del mismo sistema global. Comparando los valores de entropía generada, podrán identificarse los componentes en que ocurren irreversibilidades apreciables y se podrá establecer una ordenación de los mismos. Esto nos permitirá centrar la atención en aquellos componentes que más contribuyen al funcionamiento ineficiente del sistema global.



Para calcular el término de transferencia de entropía en el balance de entropía se requerirá información tanto de la transferencia de calor, que tiene lugar a través de cada parte de la frontera del sistema, como de la temperatura en las partes de la frontera a través de las cuales se intercambia calor. Sin embargo, el término de transferencia de entropía no siempre puede evaluarse directamente, bien porque la información requerida no es conocida, bien porque no está definida, como cuando el sistema pasa a través de estados suficientemente alejados del equilibrio. En tales casos, aumentando el tamaño del sistema de modo que contenga también a su entorno inmediato podrá definirse una nueva frontera para la cual sea posible determinar la transferencia de entropía. En este *sistema ampliado*, la temperatura de la nueva frontera, T_f, será la del entorno en la proximidad del nuevo sistema, T_0. El cálculo del término de transferencia de entropía es entonces, simplemente, Q/T_0. Sin embargo, las irreversibilidades contabilizadas ahora no serán sólo las del sistema de interés, sino aquellas correspondientes al sistema ampliado. De acuerdo con esto, el término de entropía generada contabilizará ahora tanto los efectos de las irreversibilidades internas del sistema original, como las irreversibilidades externas presentes en la parte de entorno que se ha incorporado al sistema ampliado.

6.5.4 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos ilustran la utilización de los balances de energía y entropía para el análisis de sistemas cerrados. Las relaciones entre propiedades y los diagramas de propiedades también contribuyen significativamente al desarrollo de las soluciones. El primer ejemplo reconsidera el sistema y estado final del Ejemplo 6.1 para demostrar que la entropía se genera cuando existen irreversibilidades internas y que la cantidad de entropía generada no es una propiedad.

Ejemplo 6.2

PROBLEMA UN PROCESO IRREVERSIBLE DEL AGUA

Un dispositivo cilindro–pistón contiene inicialmente agua líquida saturada a 100°C. El sistema sufre un proceso en el que el pistón desliza libremente en el cilindro y el agua alcanza su estado correspondiente de vapor saturado. No existe transferencia de calor con el entorno. Si el cambio de estado se produce a causa de la acción de un agitador de paletas, determínese el trabajo por unidad de masa, en kJ/kg, y la entropía generada por unidad de masa, en kJ/kg · K.

SOLUCIÓN

Conocido: El agua contenida en un dispositivo cilindro–pistón sufre un proceso adiabático a 100°C pasando de líquido saturado a vapor saturado. Durante el proceso, el pistón se desliza libremente, y el agua se remueve enérgicamente mediante un agitador de paletas.

Se debe hallar: El trabajo neto consumido por unidad de masa y la entropía generada por unidad de masa.

Datos conocidos y diagramas:

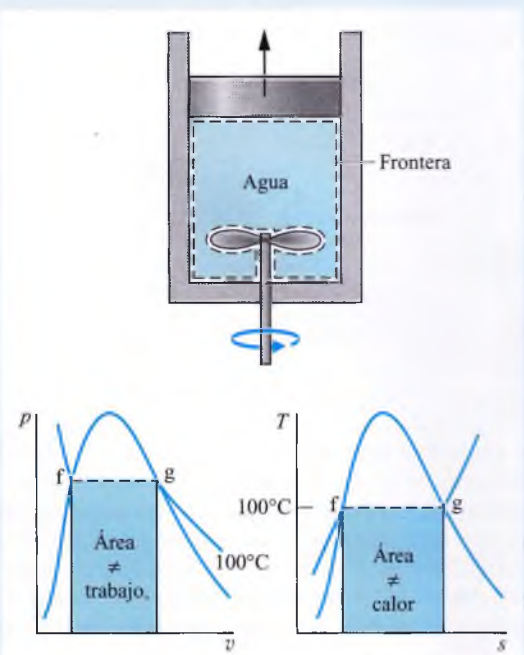


Figura E.6.2

Consideraciones e hipótesis:

1. El agua contenida en el dispositivo cilindro–pistón constituye el sistema cerrado a analizar.
2. No existe intercambio de calor con el entorno.
3. El sistema se encuentra en estados de equilibrio al comienzo y al final del proceso. No existen variaciones de energía cinética o potencial entre ambos estados.

Análisis: A medida que el volumen del sistema aumenta durante el proceso, hay un intercambio de energía mediante trabajo desde el sistema asociado a la expansión, así como un intercambio de energía mediante trabajo al sistema vía el agitador de paletas. El trabajo neto puede evaluarse a partir del balance de energía que, de acuerdo con las hipótesis 2 y 3, se reduce a

$$\Delta U + \cancel{\Delta EC}^{0} + \cancel{\Delta EP}^{0} = \cancel{Q}^{0} - W$$

Por unidad de masa, el balance de energía adopta la forma

$$\frac{W}{m} = -(u_g - u_f)$$

Tomando los valores de la energía interna específica a 100°C en la Tabla A–2

$$\frac{W}{m} = -2087{,}56\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

El signo negativo indica que el trabajo de agitación es de mayor magnitud que el trabajo realizado por el agua al expandirse.

La cantidad de entropía generada puede calcularse aplicando el balance de entropía. Como no hay intercambio de calor, el término correspondiente a la transferencia de entropía desaparece

$$\Delta S = \cancel{\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f}^{0} + \sigma$$

Tomando como base de cálculo la unidad de masa, resulta:

$$\frac{\sigma}{m} = s_g - s_f$$

Con los valores de la entropía específica a 100°C procedentes de la Tabla A–2

$$\frac{\sigma}{m} = 6{,}048\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

---

1 Aun cuando los estados inicial y final son estados de equilibrio a la misma temperatura y presión, esto no implica necesariamente que la presión y temperatura del sistema sean uniformes en los estados *intermedios* ni que estas variables mantengan un valor constante durante el proceso. En consecuencia, no existe una "trayectoria" bien definida para éste, lo que se pone de relieve utilizando líneas discontinuas para representar el proceso en los diagramas *p-v* y *T-s*. Las líneas discontinuas indican únicamente que el proceso ha tenido lugar, y no debe asociarse ninguna "superficie" con ellas. En particular, nótese que el proceso es adiabático, por lo cual el "área" bajo la línea discontinua en el diagrama *T-s* no puede significar calor transferido. De igual forma, el trabajo no puede asociarse al área en el diagrama *p-v*.

2 El cambio de estado es el mismo en este ejemplo que en el Ejemplo 6.1. Sin embargo, en el Ejemplo 6.1 el cambio de estado se produce a causa de la absorción de calor mientras el sistema desarrolla un proceso internamente reversible. De acuerdo con esto, el valor de la entropía generada en el proceso del Ejemplo 6.2 es cero. Aquí se presentan irreversibilidades durante el proceso y por ello la entropía generada toma un valor positivo. Puede concluirse, por tanto, que resulta posible obtener distintos valores para la entropía generada para dos procesos con los *mismos* estados inicial y final. Esto refuerza la idea de que la entropía generada no es una propiedad.

Como una muestra de la forma de razonar con el segundo principio, el siguiente ejemplo utiliza el hecho de que el término de generación de entropía no puede ser negativo.

Ejemplo 6.3

PROBLEMA CÁLCULO DEL TRABAJO DE COMPRESIÓN MÍNIMO TEÓRICO

Se comprime adiabáticamente un masa de Refrigerante 134a contenida en un dispositivo cilindro–pistón, desde vapor saturado a –12°C hasta una presión final de 8 bar. Determínese el trabajo mínimo teórico requerido por unidad de masa de refrigerante, en kJ/kg.

SOLUCIÓN

Conocido: Se comprime R134A adiabáticamente desde un estado inicial dado hasta una presión final especificada.

Se debe hallar: El trabajo mínimo teórico requerido por unidad de masa.

Datos conocidos y diagramas:

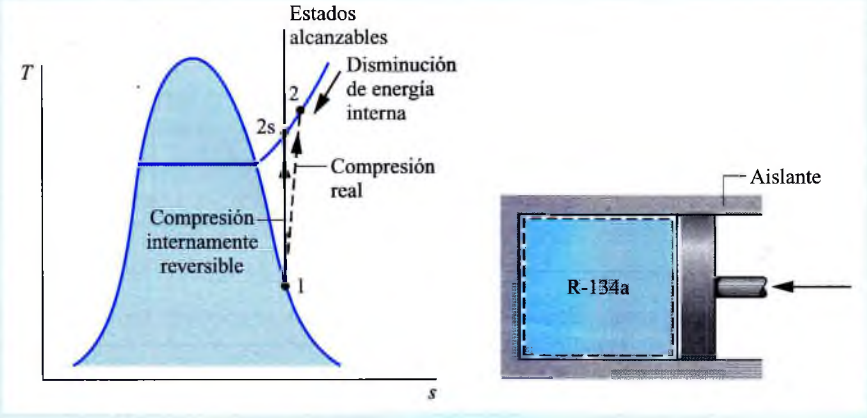


Figura E.6.3

Consideraciones e hipótesis:

1. Se considera al R134a como un sistema cerrado.
2. No existe transferencia de calor con el entorno.
3. Los estados inicial y final son estados de equilibrio. No existe modificación de energía cinética o potencial entre ambos estados.

Análisis: La expresión para el trabajo puede obtenerse a partir del balance de energía. Aplicando las hipótesis 2 y 3

$$\Delta U + \Delta E\cancel{C}^{\,0} + \Delta E\cancel{P}^{\,0} = \cancel{Q}^{\,0} - W$$

Cuando se escribe este balance por unidad de masa, el trabajo *requerido* es

$$\left(-\frac{W}{m}\right) = u_2 - u_1$$

La energía interna específica u_1 puede obtenerse a partir de la Tabla A–10 como $u_1 = 220{,}36$ kJ/kg. Como el valor de u_1 es conocido, el valor correspondiente al trabajo dependerá de la energía interna específica a la salida u_2. El trabajo mínimo corresponderá al mínimo valor permitido para u_2, que se determinará a partir del segundo principio como sigue.

Aplicando un balance de entropía

$$\Delta S = \cancel{\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f}^{\,0} + \sigma$$

donde el término de transferencia de entropía se anula ya que el proceso es adiabático. Por tanto, los estados finales permitidos deberán satisfacer que

$$s_2 - s_1 = \frac{\sigma}{m} \geq 0$$

La restricción indicada por la ecuación anterior puede analizarse utilizando el diagrama T–s. Como σ no puede ser negativo, los estados con $s_2 < s_1$ no son accesibles adiabáticamente. Cuando las irreversibilidades están presentes durante la compresión, se genera entropía, por tanto $s_2 > s_1$. El estado etiquetado como 2s en el diagrama puede obtenerse en el límite cuando las irreversibilidades tienden a cero. Este estado corresponde a la compresión *isoentrópica*.

Por inspección de la Tabla A–12, cuando la presión está fijada la energía interna disminuye al hacerlo la temperatura. Por tanto, el mínimo valor permitido para u_2 corresponde al estado 2s. Interpolando en la Tabla A–12 para 8 bar, con $s_{2s} = s_1 = 0{,}9267$ kJ/kg·K, se encuentra que $u_{2s} = 249{,}5$ kJ/kg. Finalmente, el trabajo mínimo requerido es

$$\left(-\frac{W}{m}\right)_{\text{mín}} = u_{2s} - u_1 = 249{,}5 - 220{,}36 = 29{,}14 \text{ kJ/kg}$$ (1)

(1) El efecto de las irreversibilidades equivale a una penalización en el trabajo consumido: se requiere mayor cantidad de trabajo para un proceso real adiabático e irreversible que para un proceso ideal internamente reversible cuando ambos se desarrollan entre el mismo estado inicial y la misma presión final.

Para destacar la importancia relativa de las irreversibilidades internas y externas, el siguiente ejemplo aplica el balance de entropía a un sistema antes y después de ser ampliado con una porción de su entorno inmediato.

Ejemplo 6.4

PROBLEMA ANÁLISIS ESPACIAL DE IRREVERSIBILIDADES

Con los datos del ejemplo 2.4, calcúlese la entropía generada $\dot{\sigma}$, en kW/K, (a) tomando la caja de cambios como sistema y (b) tomando un sistema ampliado que engloba, además de la caja de cambios, una porción de los alrededores, de modo que la transferencia de calor se produzca a la temperatura del entorno en el espacio inmediato a la citada caja de cambios, $T_0 = 293$ K (20°C).

SOLUCIÓN

Conocido: Una caja de cambios funciona en estado estacionario. Se conocen la potencia de entrada a través del eje de alta velocidad, la potencia de salida a través del eje de baja velocidad y el ritmo de transferencia de calor. También se conocen la temperatura de la superficie exterior de la caja de cambios y la del entorno próximo a la misma.

Se debe hallar: La entropía generada para los dos sistemas especificados recogidos en el esquema.

Datos conocidos y diagramas:

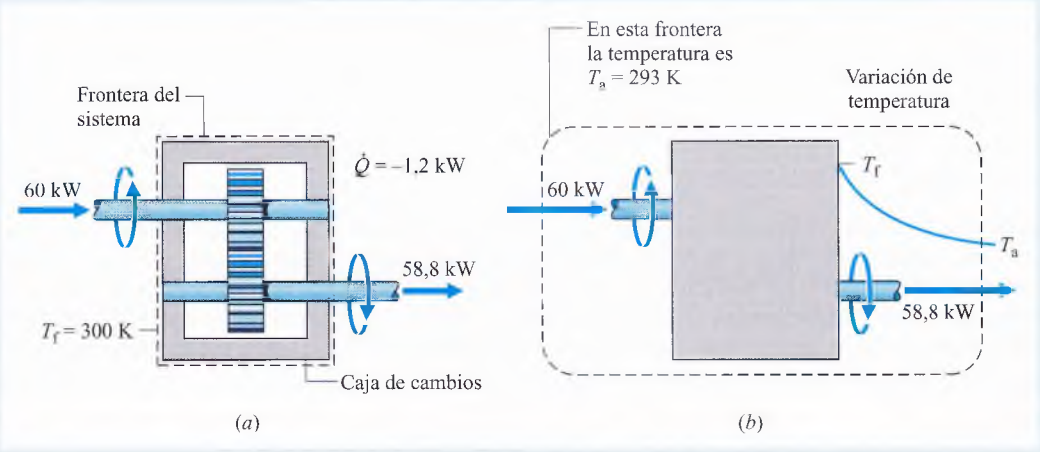


Figura E.6.4

Consideraciones e hipótesis:

1. En el apartado (a), la caja de cambios se considera un sistema cerrado que funciona en estado estacionario, tal como se muestra en el esquema adjunto con los mismos datos del Ejemplo 2.4.
2. En el apartado (b), la caja de cambios y una parte de su entorno se toman como sistema cerrado, tal como se muestra en el esquema adjunto con los mismos datos del Ejemplo 2.4.
3. La temperatura de la superficie externa de la caja de cambios y la temperatura del entorno son uniformes.

Análisis:

(a) A fin de obtener una expresión para la entropía generada, partiremos del balance de entropía para un sistema cerrado expresado por unidad de tiempo, Ec. 6.32. Como la transferencia de calor tiene lugar únicamente a la temperatura T_f, el balance de entropía con la condición de estado estacionario se reducirá a

$$\cancel{\frac{dS}{dt}}^{\,0} = \frac{\dot{Q}}{T_f} + \dot{\sigma}$$

Despejando,

$$\dot{\sigma} = -\frac{\dot{Q}}{T_f}$$

Sustituyendo los valores conocidos para la transferencia de calor $\dot{Q}$ y la temperatura superficial T_f

$$\dot{\sigma} = -\frac{(-1{,}2\ \text{kW})}{(300\ \text{K})} = 4 \times 10^{-3}\ \text{kW/K}$$

(a) Puesto que la transferencia de calor se produce a la temperatura T_0 para el sistema ampliado, el balance de entropía para situación estacionaria se reduce a

$$\frac{dS}{dt}^{0} = \frac{\dot{Q}}{T_0} + \dot{\sigma}$$

Despejando

$$\dot{\sigma} = -\frac{\dot{Q}}{T_0}$$

Introduciendo los valores conocidos para la transferencia de calor $\dot{Q}$ y la temperatura T_0

1

$$\dot{\sigma} = -\frac{(-1{,}2\ \text{kW})}{(293\ \text{K})} = 4{,}1 \times 10^{-3}\ \text{kW/K}$$

---

1 El valor de la entropía generada calculado en el apartado (a) refleja la trascendencia de las irreversibilidades internas asociadas con el rozamiento y la transferencia de calor *dentro* de la caja de cambios. En el apartado (b) se incluye una fuente adicional de irreversibilidades al aumentar el tamaño del sistema. Esta fuente es la irreversibilidad asociada con la transferencia de calor desde la superficie externa de la caja de cambios a T_f hasta el entorno a T_0. En este caso las irreversibilidades dentro de la caja de cambios son las mayores, con un 97,6% del total de la entropía generada.

6.5.5 PRINCIPIO DEL INCREMENTO DE ENTROPÍA

Nuestro estudio del segundo principio comenzaba en la Sec. 5.1 con una discusión acerca de la dirección en que ocurren los procesos. En el desarrollo siguiente se mostrará que el empleo combinado de los balances de energía y entropía nos permite determinar dicha dirección.

La presente discusión se centra en un sistema ampliado que comprende al sistema objeto de interés y aquella porción de los alrededores que se ve afectada por el sistema cuando éste desarrolla un proceso. Como todos los intercambios de masa y energía que puedan tener lugar se producirán dentro de la frontera que define al sistema ampliado, puede afirmarse que éste constituye un sistema *aislado*.

El balance de energía para un sistema aislado se reduce a

$$\Delta E]_{\text{aislado}} = 0 \qquad (6.34a)$$

puesto que no existen intercambios de energía a través de su frontera. Por tanto, la energía de un sistema aislado permanece constante. Como la energía es una propiedad extensiva,

su valor para el sistema aislado es la suma de sus valores para el sistema y el entorno incorporado, respectivamente. Por tanto la Ec. 6.34a puede escribirse como

$$\Delta E]_{\text{sistema}} + \Delta E]_{\text{entorno}} = 0 \tag{6.34b}$$

En cualquiera de estas formas, el principio de conservación de la energía impone una restricción a los procesos que pueden ocurrir. Para que un proceso pueda tener lugar resultará necesario que la energía del sistema más la energía del entorno con el que interacciona, se mantenga constante. No obstante, no todos los procesos que satisfacen dicha restricción pueden ocurrir en la práctica. Cualquier proceso debe satisfacer también el segundo principio, lo cual da lugar a la siguiente discusión.

El balance de entropía para un sistema aislado se reduce a

$$\Delta S]_{\text{aislado}} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f^{\cancel{0}} + \sigma_{\text{aislado}}$$

o bien

$$\Delta S]_{\text{aislado}} = \sigma_{\text{aislado}} \tag{6.35a}$$

donde σ_{aislado} es la cantidad total de entropía generada dentro del sistema y en sus alrededores. Como en todo proceso real se genera entropía, los únicos procesos que pueden ocurrir serán aquellos en los que la entropía del sistema aislado aumente. Este resultado es conocido como ***principio del incremento de entropía.*** El principio del incremento de entropía se adopta algunas veces como enunciado del segundo principio.

principio del incremento de entropía

Como la entropía es una propiedad extensiva, su valor para el sistema aislado es la suma de los valores respectivos del sistema y el entorno, por tanto podrá escribirse la Ec. 6.35a como

$$\Delta S]_{\text{sistema}} + \Delta S]_{\text{entorno}} = \sigma_{\text{aislado}} \tag{6.35b}$$

Nótese que esta ecuación no implica que la variación de entropía sea positiva tanto para el sistema como para su entorno, sino que sólo exige que la *suma* de ambos sea positiva. En cualquiera de estas formas el principio del incremento de entropía dicta la dirección en que pueden ocurrir los procesos: una dirección tal que la entropía total del sistema más el entorno se incremente.

Previamente habíamos señalado que la tendencia de los sistemas que evolucionaban libremente era desarrollar procesos a través de los cuales alcanzarían finalmente la condición de equilibrio (Sec. 5.1). El principio del incremento de entropía establece que la entropía de un sistema aislado aumentará hasta que se alcance el estado de equilibrio, de forma que dicho estado de equilibrio corresponderá a un valor máximo de entropía. Esta interpretación será considerada de nuevo en la Sec. 14.1, donde se tratan los criterios de equilibrio.

El ejemplo siguiente muestra el principio del incremento de la entropía.

Ejemplo 6.5

PROBLEMA TEMPLADO DE UNA BARRA DE METAL CALIENTE

Una barra de metal de 0,8 lb, inicialmente a 1900°R, se saca de un horno y se templa por inmersión en un depósito cerrado que contiene 20 lb de agua inicialmente a 530°R. Ambas sustancias pueden suponerse incompresibles. Los valores de calor específico constante son de c_a = 1,0 Btu/lb·°R para el agua y de c_m = 0,1 Btu/lb·°R para el metal. La transferencia de calor entre el depósito y su entorno puede despreciarse. Determinar (a) la temperatura final de equilibrio alcanzada por la barra de metal y el agua, en °R, y (b) la cantidad de entropía generada, en Btu/°R.

SOLUCIÓN

Conocido: Una barra caliente de metal se templa por inmersión en un depósito que contiene agua.

Se debe hallar: La temperatura final de equilibrio alcanzada por el agua y la barra de metal, y la cantidad de entropía generada.

Datos conocidos y diagramas:

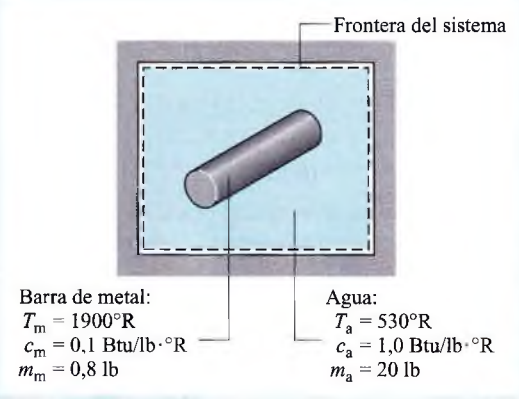


Figura E.6.5

Consideraciones e hipótesis:

1. La barra de metal y el agua dentro del depósito forman un sistema cerrado, tal como muestra la figura.
2. No hay transferencia de energía mediante calor o trabajo. El sistema está aislado.
3. No hay variación de energía cinética y potencial.
4. Tanto el agua como la barra de metal tienen un comportamiento de sustancia incompresible con calor específico constante.

Análisis:

(a) La temperatura final de equilibrio puede calcularse a partir del balance de energía

$$\Delta U + \Delta EC^{0} + \Delta EP^{0} = Q^{0} - W^{0}$$

donde los términos indicados se anulan de acuerdo con las hipótesis 2 y 3. Como la energía interna es una propiedad extensiva, su valor para el sistema total será la suma de los valores para el agua y metal, respectivamente. Por tanto, el balance de energía puede plantearse como

$$\Delta U]_{agua} + \Delta U]_{metal} = 0$$

Evaluando las variaciones de energía interna del agua y metal en términos de sus calores específicos

$$m_a\, c_a\, (T_f - T_a) + m_m\, c_m\, (T_f - T_m) = 0$$

donde T_f es la temperatura final de equilibrio, así como T_a y T_m son las temperaturas iniciales del agua y del metal, respectivamente. Despejando T_f y sustituyendo valores:

$$T_f = \frac{m_a(c_a/c_m)T_a + m_m T_m}{m_a(c_a/c_m) + m_m}$$
$$= \frac{(20\ \text{lb})(10)(530°\text{R}) + (0{,}8\ \text{lb})(1900°\text{R})}{(20\ \text{lb})(10) + (0{,}8\ \text{lb})}$$
$$= 535°\text{R}$$

(b) La cantidad de entropía generada puede evaluarse a partir del balance de entropía. Como no existe transferencia de calor entre el sistema y el entorno, tampoco se produce transferencia de entropía, y el balance de entropía para el sistema se reduce a

$$\Delta S = \cancelto{0}{\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f} + \sigma$$

La entropía es una propiedad extensiva, por tanto su valor para el sistema será la suma de los valores correspondientes al agua y al metal, respectivamente, y el balance de entropía puede plantearse como

$$\Delta S]_{\text{agua}} + \Delta S]_{\text{metal}} = \sigma$$

Evaluando las variaciones de entropía mediante de la Ec. 6.24, válida para sustancias incompresibles, la ecuación anterior puede escribirse como

$$\sigma = m_a c_a \ln \frac{T_f}{T_a} + m_m c_m \ln \frac{T_f}{T_m}$$

Introduciendo valores

$$\sigma = (20\ \text{lb})\left(1{,}0\ \frac{\text{Btu}}{\text{lb}\cdot°\text{R}}\right)\ln\frac{535}{530} + (0{,}8\text{lb})\left(0{,}1\ \frac{\text{Btu}}{\text{lb}\cdot°\text{R}}\right)\ln\frac{535}{1900} \quad (1)$$
$$= \left(0{,}1878\ \frac{\text{Btu}}{°\text{R}}\right) - \left(0{,}104\ \frac{\text{Btu}}{°\text{R}}\right) = 0{,}0864\ \frac{\text{Btu}}{°\text{R}} \quad (2)$$

---

1 La barra de metal experimenta una *disminución* de entropía. La entropía del agua *aumenta*. De acuerdo con el principio de incremento de entropía, la entropía del sistema aislado *aumenta*.

2 El valor de σ es sensible al redondeo en el valor de T_f.

INTERPRETACIÓN ESTADÍSTICA DE LA ENTROPÍA

En *Termodinámica estadística* la entropía se asocia con la idea de *desorden* y el enunciado del segundo principio –la entropía de un sistema aislado que experimenta un proceso espontáneo tiende a aumentar– tiene una forma equivalente: el desorden de un sistema aislado tiende a aumentar. Concluiremos la presente discusión con un breve repaso de los conceptos que desde un punto de vista microscópico nos permiten relacionar estas ideas.

Visto macroscópicamente, el estado de equilibrio de un sistema aparece inmutable, pero a nivel microscópico las partículas que constituyen la materia están continuamente en movimiento. De acuerdo con esto, un inmenso número de posibles estados microscópicos

se corresponden con un mismo estado macroscópico de equilibrio prefijado. Al número total de los posibles estados microscópicos permitidos para cada estado macroscópico de un sistema se le denomina probabilidad termodinámica, w. La entropía está relacionada con w a través de la *ecuación de Boltzmann*

$$S = \mathrm{k} \ln w \tag{6.36}$$

donde k es la constante de Boltzmann. A partir de esta ecuación vemos que cualquier proceso donde se incremente el número de estados microscópicos en que puede existir un determinado estado macroscópico de un sistema también supondrá un incremento de entropía, y viceversa. En consecuencia, en un sistema aislado, los procesos solamente ocurren de tal manera que se incremente el número de estados microscópicos accesibles. Al número w se le conoce también como *desorden* del sistema. Puede decirse, por tanto, que los únicos procesos que pueden desarrollarse en un sistema aislado serán aquellos en los que aumente el desorden del sistema.

6.6 BALANCE DE ENTROPÍA PARA VOLÚMENES DE CONTROL

Hasta ahora la discusión del concepto de balance de entropía se había restringido al caso de sistemas cerrados. En la presente sección el balance de entropía se amplía a los volúmenes de control.

Comenzaremos diciendo que el balance de entropía para volúmenes de control puede obtenerse mediante un procedimiento paralelo al empleado en las Secs. 4.1 y 4.2, donde las formulaciones de los balances de materia y energía para volúmenes de control se obtenían por transformación de las formulaciones para sistemas cerrados. En el desarrollo presente se procederá menos formalmente pero argumentando que, al igual que la masa y la energía, la entropía es una propiedad extensiva, por lo cual también es transferida hacia o desde un volumen de control mediante los flujos de materia. Como ésta es la diferencia principal entre las formulaciones para sistemas cerrados y volúmenes de control, la expresión del ***balance de entropía por unidad de tiempo para un volumen de control*** puede obtenerse por modificación de la Ec. 6.32 teniendo en cuenta ahora la entropía transferida con los flujos de materia. El resultado es

balance de entropía por unidad de tiempo para un volumen de control

$$\underbrace{\frac{dS_{\mathrm{vc}}}{dt}}_{\substack{\text{Variación de}\\ \text{entropía por}\\ \text{unidad de tiempo}}} = \underbrace{\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum_e \dot{m}_e s_e - \sum_s \dot{m}_s s_s}_{\substack{\text{Transferencia}\\ \text{de entropía por}\\ \text{unidad de tiempo}}} + \underbrace{\dot{\sigma}_{\mathrm{vc}}}_{\substack{\text{Generación de}\\ \text{entropía por}\\ \text{unidad de tiempo}}} \tag{6.37}$$

donde dS_{vc}/dt representa la variación por unidad de tiempo de la entropía contenida en el volumen de control. Los términos $\dot{m}_e s_e$ y $\dot{m}_s s_s$ contabilizan, respectivamente, la *transferencia* de entropía por unidad de tiempo hacia o desde el volumen de control que acompaña a los flujos de materia. Al escribir la Ec. 6.37 se ha supuesto la hipótesis de flujo unidimensional en todas las zonas donde entra y sale masa. El término $\dot{Q}_j$ representa la transferencia de calor por unidad de tiempo en la porción de frontera del volumen de control donde la temperatura instantánea es T_j. El cociente $\dot{Q}_j/T_j$ contabiliza la *transferencia* de entropía por unidad de tiempo asociada a dicho flujo de calor. El término $\dot{\sigma}_{\mathrm{vc}}$ denota *generación* de entropía por unidad de tiempo, siendo su origen las irreversibilidades *dentro* del volumen de control.

FORMA INTEGRAL

Como en el caso de los balances de materia y energía para volúmenes de control, el balance de entropía puede expresarse en términos de las propiedades locales para obtener formulaciones de aplicación más general. En este caso, el término $S_{vc}(t)$, que representa la entropía total contenida en el volumen de control en el instante t, deberá escribirse como una integral de volumen

$$S_{vc}(t) = \int_V \rho s \, dV$$

donde ρ y s denotan, respectivamente, la densidad y la entropía específica locales. La velocidad de transferencia de entropía que acompaña a un intercambio de calor puede ser expresada con mayor generalidad como una integral a lo largo y ancho de la superficie del volumen de control

$$\left[\begin{array}{l}\text{velocidad de transferencia}\\ \text{de entropía que acompaña}\\ \text{a la transferencia de calor}\end{array}\right] = \int_A \left(\frac{\dot{q}}{T}\right)_f dA$$

donde $\dot{q}$, el *flujo de calor*, es el calor transferido por unidad de tiempo y por unidad de superficie, que atraviesa un punto de la frontera del sistema cuya temperatura instantánea es T. El subíndice "f" se añade como recordatorio de que la integral debe ser evaluada en la frontera del volumen de control. Además, los términos que contabilizan la transferencia de entropía que acompaña a los flujos de masa pueden expresarse como integrales sobre las áreas en que dichos flujos entran o salen, resultando la siguiente formulación general para la expresión del balance de entropía por unidad de tiempo:

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho s \, dV = \int_A \left(\frac{\dot{q}}{T}\right)_f dA + \sum_e \left(\int_A s\rho C_n \, dA\right)_e - \sum_s \left(\int_A s\rho C_n \, dA\right)_s + \dot{\sigma}_{vc} \qquad (6.38)$$

donde C_n es la componente normal al área atravesada en la dirección del flujo de la velocidad relativa de dicho flujo. En algunas ocasiones también resulta conveniente expresar la velocidad de generación de entropía como una integral de volumen de la velocidad local de generación de entropía dentro del volumen de control. El análisis muestra que la Ec. 6.38 no tiene las limitaciones subyacentes en la Ec. 6.37. Finalmente, nótese que en un sistema cerrado los sumatorios que contabilizan la entropía transferida por los flujos de masa se anulan, y la Ec. 6.38 se reduce a una formulación más general de la Ec. 6.32.

6.6.1 ANÁLISIS DE VOLÚMENES DE CONTROL EN ESTADO ESTACIONARIO

Como una gran parte de los análisis en ingeniería se realizan sobre volúmenes de control en situación estacionaria, resultará instructivo repasar las formas de los balances de materia, energía y entropía para dicha situación. En estado estacionario, el principio de conservación de la masa toma la forma

$$\sum_e \dot{m}_e = \sum_s \dot{m}_s \qquad (4.27)$$

La expresión de velocidad del balance de energía en estado estacionario es

$$0 = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum_e \dot{m}_e \left(h_e + \frac{C_e^2}{2} + g z_e \right) - \sum_s \dot{m}_s \left(h_s + \frac{C_s^2}{2} + g z_s \right) \tag{4.28a}$$

Finalmente, el ***balance de entropía por unidad de tiempo en estado estacionario*** se obtiene por reducción de la Ec. 6.37:

balance de entropía por unidad de tiempo en estado estacionario

$$0 = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum_e \dot{m}_e s_e - \sum_s \dot{m}_s s_s + \dot{\sigma}_{vc} \tag{6.39}$$

Estas ecuaciones deberán resolverse, a menudo, simultáneamente, junto con las relaciones adecuadas entre propiedades.

Masa y energía son propiedades conservativas, pero la entropía no se conserva. La Ec. 4.27 indica que en situación estacionaria el flujo másico total que entra al volumen de control por unidad de tiempo es igual al flujo másico total que lo abandona por unidad de tiempo. De modo similar, la Ec. 4.28a establece que la transferencia de energía por unidad de tiempo hacia el volumen de control es igual a la transferencia por unidad de tiempo desde el mismo. Sin embargo, la Ec. 6.39 muestra que la transferencia de entropía por unidad de tiempo al exterior debe *superar* a la transferencia por unidad de tiempo hacia el interior, siendo la diferencia igual a la generación de entropía por unidad de tiempo en el volumen de control. Dicha generación se debe a las irreversibilidades.

VOLÚMENES DE CONTROL CON UNA ENTRADA Y UNA SALIDA

Como muchas aplicaciones importantes suponen volúmenes de control en situación estacionaria con una sola entrada y una sola salida, plantearemos también la expresión del balance de entropía en términos de velocidad para este caso:

$$0 = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{m}(s_1 - s_2) + \dot{\sigma}_{vc}$$

o, dividiendo por el flujo másico y reordenando,

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{\dot{m}} \left(\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} \right) + \frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{m}} \tag{6.40}$$

Los dos términos del segundo miembro de la Ec. 6.40 denotan, respectivamente, la transferencia de entropía por unidad de tiempo asociada a los flujos de calor y la generación de entropía por unidad de tiempo dentro del volumen de control, expresados ambos *por unidad de la masa que fluye a través del volumen de control.* A partir de la Ec. 6.40 puede concluirse que la entropía de una unidad de masa que atraviesa un volumen de control desde la entrada hasta la salida puede aumentar, disminuir o permanecer constante. Sin embargo, como el valor del segundo miembro nunca puede ser negativo, únicamente podrá ocurrir una disminución de la entropía específica entre la entrada y la salida cuando se produzca una transferencia de entropía hacia fuera del volumen de control y asociada a los flujos de calor, mayor que la entropía generada por irreversibilidades internas. Cuando el valor de este término de transferencia de entropía es positivo, la entropía específica a la salida es siempre mayor que la entropía específica a la entrada, existan o no irreversibilidades internas. En el caso especial en que no exista transferencia de entropía neta asociada a los flujos de calor, la Ec. 6.40 se reduce a

$$s_2 - s_1 = \frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{m}} \tag{6.41}$$

De acuerdo con ella, cuando se presentan irreversibilidades en el interior del volumen de control, la entropía específica del flujo de masa se incrementará en su avance desde la entrada hacia la salida. En el caso límite en que no se presenten irreversibilidades, la entropía específica no se modificará entre la entrada y la salida; es decir, la masa que fluye sufrirá un proceso isoentrópico.

6.6.2 EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes ilustran la utilización de los balances de materia, energía y entropía para el análisis de volúmenes de control en estado estacionario. Téngase en cuenta que las relaciones entre propiedades y los diagramas de propiedades también juegan un papel importante en dicha resolución.

En el primer ejemplo evaluamos la generación de entropía por unidad de tiempo en el interior de una turbina operando en estado estacionario cuando hay transferencia de calor desde la turbina.

Ejemplo 6.6

PROBLEMA GENERACIÓN DE ENTROPÍA EN UNA TURBINA DE VAPOR

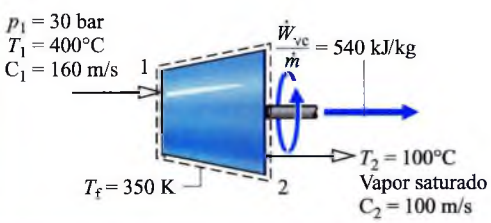
Un flujo de vapor de agua entra a una turbina con una presión de 30 bar, una temperatura de 400°C y una velocidad de 160 m/s. El vapor sale saturado a 100°C y con una velocidad de 100 m/s. En situación estacionaria, la turbina produce un trabajo igual a 540 kJ por kilogramo de vapor que la atraviesa. La transferencia de calor entre la turbina y su entorno tiene lugar a una temperatura media en la superficie externa de 350 K. Determínese la entropía generada por kilogramo de vapor que atraviesa la turbina, en kJ/kg · K. Despréciese la variación de energía potencial entre la entrada y la salida.

SOLUCIÓN

Conocido: El vapor se expande a través de una turbina en situación estacionaria, siendo conocidos sus estados a la entrada y a la salida.

Se debe hallar: La entropía generada por kilogramo de vapor.

Datos conocidos y diagramas:



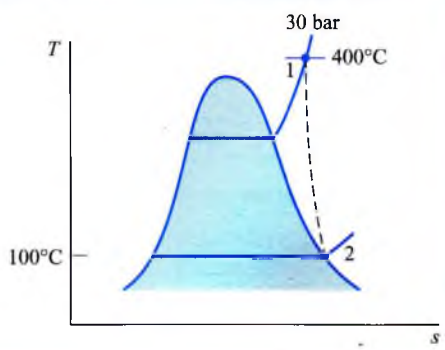


Figura E.6.6

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control señalado en la figura funciona en estado estacionario.
2. La transferencia de calor desde la turbina al entorno ocurre a una temperatura media superficial conocida.
3. Puede despreciarse la variación de energía potencial entre la entrada y la salida.

Análisis: Para determinar la entropía generada por unidad de flujo de masa a través de la turbina, comenzaremos planteando los balances de materia y entropía para volúmenes de control que operan en estado estacionario con una sola entrada y una sola salida:

$$0 = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

$$0 = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{m}_1 s_1 - \dot{m}_2 s_2 + \dot{\sigma}_{vc}$$

Como la transferencia de calor ocurre sólo a $T_f = 350$ K, el primer término del segundo miembro del balance de entropía quedará reducido a $\dot{Q}_{vc}/T_f$. Combinando ambos balances, resulta

$$0 = \frac{\dot{Q}_{vc}}{T_f} + \dot{m}(s_1 - s_2) + \dot{\sigma}_{vc}$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico. Despejando $\dot{\sigma}_{vc}/\dot{m}$

$$\frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{m}} = -\frac{\dot{Q}_{vc}/\dot{m}}{T_f} + (s_2 - s_1)$$

La transferencia de calor por unidad de tiempo, $\dot{Q}_{vc}/\dot{m}$, requerida por esta expresión se calcula a continuación.

A partir de las expresiones de los balances de materia y energía puede obtenerse que

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}} = \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} + (h_2 - h_1) + \left(\frac{C_2^2 - C_1^2}{2}\right)$$

donde el término de variación de la energía potencial no aparece de acuerdo con la tercera consideración. A partir de la Tabla A–4 a 30 bar y 400°C, $h_1 = 3230{,}9$ kJ/kg, y de la Tabla A–2, $h_2 = h_g\,(100°C) = 2676{,}1$ kJ/kg. Por tanto

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}} = 540\ \frac{kJ}{kg} + (2676{,}1 - 3230{,}9)\left(\frac{kJ}{kg}\right) + \left[\frac{(100)^2 - (160)^2}{2}\right]\left(\frac{m^2}{s^2}\right)\left|\frac{1N}{1kg\cdot m/s^2}\right|\left|\frac{1\ kJ}{10^3\ N\cdot m}\right|$$

$$= 540 - 554{,}8 - 7{,}8 = -22{,}6\ kJ/kg$$

A partir de la Tabla A–2, $s_2 = 7{,}3549$ kJ/kg · K, y de la Tabla A–4, $s_1 = 6{,}9212$ kJ/kg · K. Sustituyendo estos valores en la expresión obtenida para la generación de entropía

$$\frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{m}} = -\frac{(-22{,}6\ kJ/kg)}{350\ K} + (7{,}3549 - 6{,}9212)\left(\frac{kJ}{kg\cdot K}\right)$$

$$= (0{,}0646 + 0{,}4337) = 0{,}4983\ kJ/kg\cdot K$$

1 Si la frontera se ampliara incluyendo también una parte del entorno tal que la transferencia de calor a su través tuviera lugar a la temperatura ambiente, digamos $T_a = 293$ K, la generación de entropía para el volumen de control ampliado sería de 0,511 kJ/kg·K. Se deja como ejercicio la verificación de este valor y la explicación de por qué la generación de entropía para el volumen de control ampliado debe ser mayor que para el volumen de control que contiene únicamente a la turbina.

En el Ejemplo 6.7 utilizamos los balances de masa, energía y entropía para evaluar el funcionamiento de un dispositivo para producir flujos de aire frío y caliente a partir de un único flujo de entrada.

Ejemplo 6.7

PROBLEMA EVALUACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE UN INVENTO

Un inventor asegura haber desarrollado un invento que, sin consumo de energía transferida por flujo de trabajo o calor, es capaz de producir una corriente de aire frío y otra de aire caliente a partir de una única corriente a temperatura intermedia. El inventor proporciona los resultados de un test en régimen estacionario que indican que, cuando entra aire a una temperatura de 21,1°C y una presión de 5,1 atm, las corrientes de salida tienen temperaturas de –17,8°C y 79,4°C, ambas con una presión de 1 atm. La masa fría supone el 60 % del total que entra en el dispositivo. Evalúe la aseveración del inventor, empleando el modelo de gas ideal para el aire y despreciando variaciones en la energía cinética o potencial de los flujos de entrada o salida.

SOLUCIÓN

Conocido: Se suministran datos de un dispositivo que en régimen estacionario produce corrientes de aire frío y caliente a partir de una única corriente a temperatura intermedia sin aporte de trabajo o calor.

Se debe hallar: Si el dispositivo puede funcionar como se asegura.

Datos conocidos y diagramas:

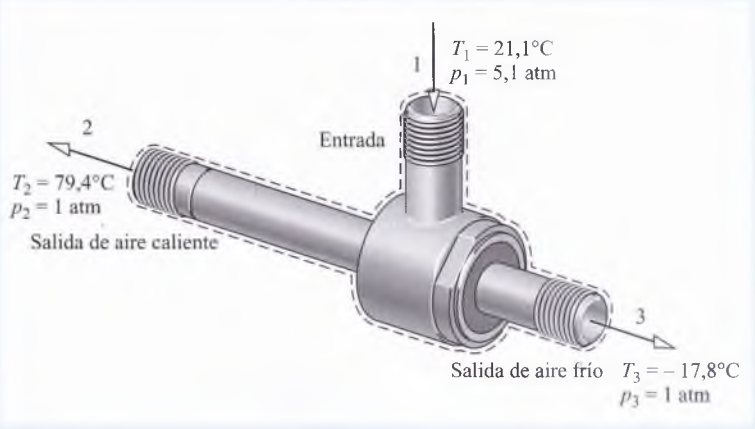


Figura E.6.7

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control del diagrama adjunto se encuentra en estado estacionario.
2. Para el volumen de control, $\dot{W}_{vc} = 0$ y $\dot{Q}_{vc} = 0$.
3. Las variaciones en los valores de energía cinética y potencial a la entrada y a la salida pueden despreciarse.
4. El aire puede modelarse como gas ideal con $c_p = 1{,}005$ kJ/kg·K constante.

Análisis: Si el dispositivo funciona como se pretende, cumplirá las leyes de conservación de la masa y de la energía. También debe cumplirse el segundo principio y, en particular, la generación de entropía no puede ser negativa. De acuerdo con esto, consideraremos los distintos balances, uno tras otro.

Con las consideraciones 1-3, los balances de masa y de energía se reducen, respectivamente, a

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3$$
$$0 = \dot{m}_1 h_1 - \dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_3 h_3$$

Puesto que $\dot{m}_3 = 0{,}6\,\dot{m}_1$ se deduce del balance de masa que $\dot{m}_2 = 0{,}4\,\dot{m}_1$. Combinando los balances de masa y energía y calculando las variaciones en la entalpía específica mediante el calor específico constante c_p comprobamos que el balance de energía también se cumple. Es decir

$$\begin{aligned} 0 &= (\dot{m}_2 + \dot{m}_3)\,h_1 - \dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_3 h_3 \\ &= \dot{m}_2 (h_1 - h_2) + \dot{m}_3 (h_1 - h_3) \\ &= 0{,}4\,\dot{m}_1 [T_1 - T_2] + 0{,}6\,\dot{m}_1 [c_p (T_1 - T_3)] \\ &= 0{,}4\,(-58{,}3) + 0{,}6\,(38{,}9) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Puesto que no hay flujo de calor, el balance de entropía será:

$$0 = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j}^{0} + \dot{m}_1 s_1 - \dot{m}_2 s_2 - \dot{m}_3 s_3 + \dot{\sigma}_{vc}$$

Combinando los balances de masa y entropía

$$\begin{aligned} 0 &= (\dot{m}_2 + \dot{m}_3)\,s_1 - \dot{m}_2 s_2 - \dot{m}_3 s_3 + \dot{\sigma}_{vc} \\ &= \dot{m}_2 (s_1 - s_2) + \dot{m}_3 (s_1 - s_3) + \dot{\sigma}_{vc} \\ &= 0{,}4\,\dot{m}_1 (s_1 - s_2) + 0{,}6\,\dot{m}_1 (s_2 - s_3) + \dot{\sigma}_{vc} \end{aligned}$$

Despejando $\dot{\sigma}_{vc}/\dot{m}_1$, y utilizando la Ec. 6.23 para calcular las variaciones en la entropía específica

$$\begin{aligned} \frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{m}_1} &= 0{,}4\left[c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}\right] + 0{,}6\left[c_p \ln \frac{T_3}{T_1} - R \ln \frac{p_3}{p_1}\right] \\ &= 0{,}4\left[\left(1{,}005\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right) \ln \frac{352{,}5}{294{,}2} - \left(\frac{8{,}314}{28{,}97}\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right) \ln \frac{1}{5.1}\right] \\ &\quad + 0{,}6\left[\left(1{,}005\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right) \ln \frac{255{,}3}{294{,}2} - \left(\frac{8{,}314}{28{,}97}\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right) \ln \frac{1}{5.1}\right] \\ &= 0{,}4490\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \end{aligned}$$

En consecuencia, también se cumple el segundo principio.

Por tanto, y de acuerdo con esta evaluación, la afirmación del inventor no viola los principios termodinámicos.

---

1. Puesto que el calor específico c_p del aire varía muy poco en el intervalo –18 a 80°C, c_p puede tomarse constante e igual a 1,005 kJ/kg·K, como puede comprobarse a partir de la Tabla A-20.
2. Puesto que este cálculo sólo incluye *diferencias* de temperaturas, podemos tomarlas en °C o en K.
3. En este cálculo aparecen *cocientes* de temperaturas, luego deben tomarse en K.

4 Si la generación de entropía por unidad de tiempo hubiera sido negativa o *cero*, la afirmación no hubiera sido válida. Un valor negativo es imposible, por el segundo principio, y un valor cero implicaría la inexistencia de irreversibilidades en la operación.

5 El dispositivo propuesto existe. Se conoce como *tubo vórtex* y se utiliza en la industria para *enfriamiento localizado.*

En el ejemplo 6.8 evaluamos y comparamos la generación de entropía por unidad de tiempo para tres componentes de un sistema de bomba de calor. Las bombas de calor se estudian en detalle en el Cap. 10.

Ejemplo 6.8

PROBLEMA GENERACIÓN DE ENTROPÍA EN LOS COMPONENTES DE UNA BOMBA DE CALOR

El esquema adjunto muestra los componentes de una bomba de calor que suministra aire caliente a una vivienda. En estado estacionario, el Refrigerante 22 entra al compresor a –5°C y 3,5 bar, y se comprime adiabáticamente hasta 75°C y 14 bar. Desde el compresor, el refrigerante pasa a través del condensador, donde condensa a líquido a 28°C y 14 bar. El refrigerante se expande entonces a través de una válvula de estrangulación hasta 3,5 bar. Los estados del refrigerante se muestran en el diagrama *T-s* adjunto. El aire de retorno, procedente de la vivienda, entra al condensador a 20°C y 1 bar, con un flujo de 0,42 m^3/s, para salir a 50°C sin cambios apreciables en la presión. Utilizando el modelo de gas ideal para el aire y despreciando cambios en la energía cinética o potencial, **(a)** evalúese la generación de entropía en kW/K, para los volúmenes de control correspondientes a: condensador, compresor y válvula de expansión. **(b)** Analícense las fuentes de irreversibilidad en los componentes considerados en (a).

SOLUCIÓN

Conocido: El R 22 se comprime adiabáticamente, condensa por transferencia de calor al aire que pasa a través del intercambiador de calor y se expande entonces a través de una válvula de estrangulación. Se conocen los datos de la operación en estado estacionario.

Se debe hallar: La generación de entropía por unidad de tiempo para los volúmenes de control correspondientes a: condensador, compresor y válvula de expansión, analizando las fuentes de irreversibilidad en estos componentes.

Datos conocidos y diagramas:

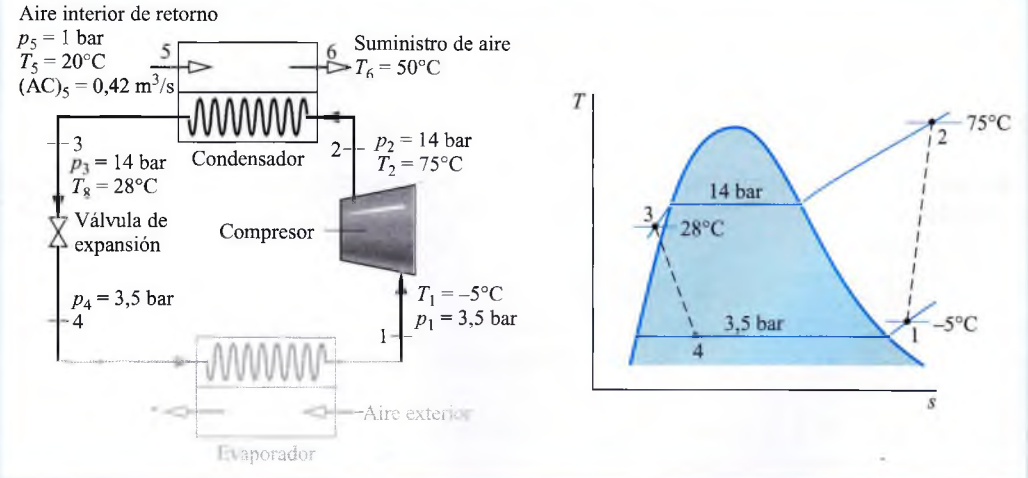


Figura E.6.8

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente se analiza como un volumen de control que funciona en estado estacionario.
2. El compresor opera adiabáticamente y la expansión a través de la válvula es un *proceso de estrangulación*.
3. Para el volumen de control que contiene al condensador, $\dot{W}_{vc} = 0$ y $\dot{Q}_{vc} = 0$.
4. Los términos de energía cinética y potencial pueden despreciarse.
5. El aire puede considerarse gas ideal con valor constante para $c_p = 1{,}005$ kJ/kg·K.

Análisis:

(a) Empezaremos obteniendo los datos de las propiedades de cada uno de los estados del refrigerante localizados en el esquema *T-s* adjunto. En la entrada del compresor el refrigerante es vapor sobrecalentado a −5°C y 3,5 bar. Utilizando la Tabla A-9 tendremos: $s_1 = 0{,}9572$ kJ/kg·K. De modo similar, en el estado 2 el refrigerante es vapor sobrecalentado a 75°C y 14 bar; la interpolación en la Tabla A-9 da $s_2 = 0{,}98225$ kJ/kg·K y $h_2 = 294{,}17$ kJ/kg.

El estado 3 es líquido comprimido a 28°C y 14 bar. Con la Tabla A-7 obtenemos $s_3 \approx s_f\,(28°C) = 0{,}2936$ kJ/kg·K y $h_3 \approx h_f\,(28°C) = 79{,}05$ kJ/kg. La expansión a través de la válvula es un *proceso de estrangulación* y $h_3 = h_4$. Utilizando los datos de la Tabla A-8, calculamos el título, que será

$$x_4 = \frac{(h_4 - h_{f4})}{(h_{fg})_4} = \frac{(79{,}05 - 33{,}09)}{(212{,}91)} = 0{,}216$$

y la entropía específica es

$$s_4 = s_{f4} + x_4(s_{g4} - s_{f4}) = 0{,}1328 + 0{,}216(0{,}9431 - 0{,}1328) = 0{,}3078 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$$

Condensador

Considérese el volumen de control que contiene al condensador. Con las consideraciones 1 y 3 el balance de entropía se reduce a

$$0 = \dot{m}_{ref}\,(s_2 - s_3) + \dot{m}_{aire}\,(s_5 - s_6) + \dot{\sigma}_{cond}$$

Para calcular $\dot{\sigma}_{cond}$ se requieren los dos flujos másicos, $\dot{m}_{aire}$ y $\dot{m}_{ref}$, y la variación en la entropía específica del aire. Calcularemos éstos.

El flujo másico del aire se obtiene con el modelo de gas ideal (hipótesis 5)

$$\dot{m}_{aire} = \frac{(AC)_5}{v_5} = (AC)_5 \frac{p_5}{RT_5}$$

$$= \left(0{,}42 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right) \frac{(1 \text{ bar})}{\left(\frac{8{,}314 \text{ kJ}}{28{,}97 \text{ kg} \cdot \text{K}}\right)(293 \text{ K})} \left|\frac{10^5(\text{N/m}^2)}{1 \text{ bar}}\right| \left|\frac{1 \text{kJ}}{10^3 \text{ N} \cdot \text{m}}\right| = 0{,}5 \text{ kg/s}$$

El flujo másico del refrigerante lo determinaremos mediante el balance de energía para el volumen de control que contiene al condensador, y con las consideraciones 1, 3 y 5 obtendremos

$$\dot{m}_{ref} = \frac{\dot{m}_{aire}\,(h_6 - h_5)}{(h_2 - h_3)}$$

Con la consideración 5, $h_6 - h_5 = c_p\,(T_6 - T_5)$. Y sustituyendo los valores

$$\dot{m}_{ref} = \frac{\left(0{,}5 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)\left(1{,}005 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right)(323 - 293) \text{ K}}{(294{,}17 - 79{,}05) \text{ kJ/kg}} = 0{,}07 \text{ kg/s}$$

La variación de la entropía específica del aire será, a partir de la 6.23:

$$s_6 - s_5 = c_p \ln \frac{T_6}{T_5} - R \ln \frac{p_6}{p_5}$$
$$= \left(1{,}005 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right) \ln\left(\frac{323}{293}\right) - R \ln \overbrace{\left(\frac{1{,}0}{1{,}0}\right)}^{0} = 0{,}098 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$$

Finalmente, si despejamos $\dot{\sigma}_{\text{cond}}$ en el balance de entropía y sustituimos valores

$$\dot{\sigma}_{\text{cond}} = \dot{m}_{\text{ref}}(s_3 - s_2) + \dot{m}_{\text{aire}}(s_6 - s_5)$$
$$= \left[\left(0{,}07 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)(0{,}2936 - 0{,}98225) \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} + (0{,}5)(0{,}098)\right] \left| \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} \right|$$
$$= 7{,}95 \times 10^{-4} \frac{\text{kW}}{\text{K}}$$

Compresor

Para el volumen de control que encierra al compresor, el balance de entropía, con las consideraciones 1 y 3, se reduce a

$$0 = \dot{m}_{\text{ref}}(s_1 - s_2) + \dot{\sigma}_{\text{comp}}$$

o bien

$$\dot{\sigma}_{\text{comp}} = \dot{m}_{\text{ref}}(s_2 - s_1)$$
$$= \left(0{,}07 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)(0{,}98225 - 0{,}9572)\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right) \left| \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} \right|$$
$$= 17{,}5 \times 10^{-4} \text{ kW/K}$$

Válvula

Finalmente, para el volumen de control que contiene a la válvula de estrangulación, el balance de entropía se reduce a

$$0 = \dot{m}_{\text{ref}}(s_3 - s_4) + \dot{\sigma}_{\text{válv}}$$

Despejando $\dot{\sigma}_{\text{válv}}$ en el balance y sustituyendo valores

$$\dot{\sigma}_{\text{válv}} = \dot{m}_{\text{ref}}(s_4 - s_3)$$
$$= \left(0{,}07 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)(0{,}3078 - 0{,}2936)\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right) \left| \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} \right|$$
$$= 9{,}94 \times 10^{-4} \text{ kW/K}$$

(b) La siguiente tabla resume, ordenadamente, la entropía generada por unidad de tiempo

Componente	$\dot{\sigma}_{vc}$ (kW/K)
compresor	$17{,}5 \times 10^{-4}$
válvula	$9{,}94 \times 10^{-4}$
condensador	$7{,}95 \times 10^{-4}$

La producción de entropía en el compresor se debe al rozamiento en el fluido, al rozamiento de las partes mecánicas en movimiento y a la transferencia interna de calor. Para la válvula, la irreversibilidad se debe, fundamentalmente, a la viscosidad del fluido y su fricción al expandirse en la válvula. La principal fuente de irreversibilidad en el condensador es la diferencia de temperatura entre los flujos de aire y refrigerante. En este ejemplo no hay caída de presión para el vapor que atraviesa el condensador, pero una ligera caída debida al rozamiento contribuiría también a la irreversibilidad en el mismo. Por brevedad no se analiza el evaporador que aparece en gris en la Fig. E6.8

---

1 Debido a la variación relativamente pequeña en las temperaturas del aire, su calor específico puede tomarse como constante correspondiente a la temperatura media del intervalo.

2 Las temperaturas se usan en K para calcular los flujos másicos, pero se obtendría el mismo resultado con °C, pues sólo aparecen diferencias de temperaturas. El valor en K *debe* usarse siempre que haya una temperatura en un cociente, como sucede en la Ec. 6.23 para el cálculo de $s_6 - s_5$.

3 Es posible obtener mejoras *termodinámicas* prestando atención a la reducción de irreversibilidades en los equipos con mayor generación de entropía. Sin embargo, deben tenerse en cuenta los costes y otras restricciones que, finalmente, pueden desecharlas.

6.7 PROCESOS ISOENTRÓPICOS

El término *isoentrópico* significa "a entropía constante". Los procesos isoentrópicos se encontrarán en muchos de los capítulos siguientes de este libro. El objetivo de la presente sección es el de explicar cómo se relacionan las propiedades de cualesquiera dos estados de un proceso en el cual no existe variación de la entropía específica de la sustancia que lo sufre.

6.7.1 CONSIDERACIONES GENERALES

Las propiedades de estados que tienen la misma entropía específica pueden relacionarse utilizando valores tabulados o gráficos (presentados en la Sec. 6.3.1) de sus propiedades. Por ejemplo, como se muestra en la Fig. 6.9, los diagramas temperatura–entropía y entalpía–entropía son particularmente útiles para determinar las propiedades de aquellos estados con la misma entropía específica. Todos los estados situados sobre una línea vertical que pase

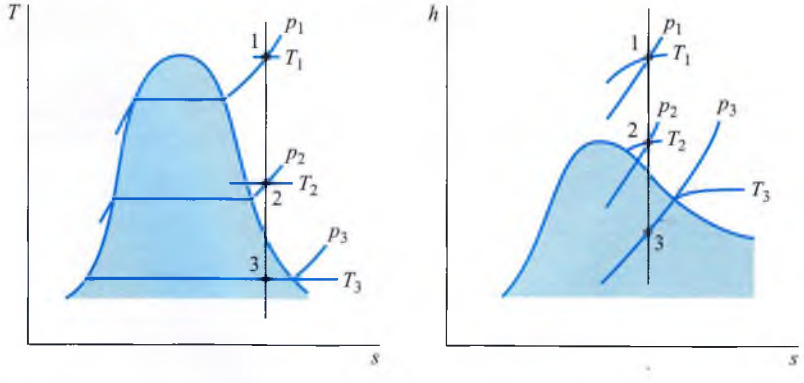


Figura 6.9 Diagramas T–s y h–s mostrando estados que tienen el mismo valor de entropía específica.

por un estado dado tienen su misma entropía. Si se fija el estado 1 en la Fig. 6.9 a partir de su presión y temperatura, los estados 2 y 3 son fácilmente localizables una vez que se especifique una propiedad adicional, como la presión o la temperatura. Los valores de las otras propiedades en los estados 2 y 3 pueden ser leídos directamente a partir de las figuras.

Las tablas de datos también pueden ser utilizadas para relacionar dos estados con la misma entropía específica. Para el caso mostrado en la Fig. 6.9, la entropía específica en el estado 1 puede determinarse a partir de la tabla de vapor sobrecalentado. Luego, con $s_2 = s_1$ y el valor de otra propiedad, como p_2 o T_2, el estado 2 podrá localizarse en la tabla de vapor sobrecalentado. Los valores de las propiedades v, u y h en el estado 2 podrán leerse entonces directamente de la tabla. Un ejemplo de esta forma de proceder se ha dado en la Sec. 6.3.1. Nótese que el estado 3 cae en la zona de equilibrio de fases líquido–vapor de la Fig. 6.9. Como $s_3 = s_1$, el título en el estado 3 podrá calcularse empleando la Ec. 6.6. Una vez conocido el título, podrán evaluarse también otras propiedades como v, u y h. Los programas de ordenador que proporcionan valores de la entropía son una alternativa a los datos tabulados.

6.7.2 UTILIZACIÓN DEL MODELO DE GAS IDEAL

La Fig. 6.10 muestra dos estados de un gas ideal que tienen el mismo valor de entropía específica. Consideraremos ahora las relaciones entre las presiones, los volúmenes específicos y las temperaturas de dichos estados, primero utilizando las tablas de gas ideal y, finalmente, con la hipótesis de que los calores específicos pueden tomarse constantes.

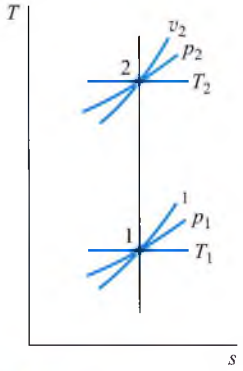


Figura 6.10 Dos estados de un gas ideal con la misma entropía específica.

TABLAS DE GAS IDEAL

Para dos estados con la misma entropía específica, la Ec. 6.21a se reduce a

$$0 = s^\circ(T_2) - s^\circ(T_1) - R \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{6.42a}$$

La Ec. 6.42a relaciona los valores de cuatro propiedades: p_1, T_1, p_2 y T_2. Si tres de ellos son conocidos, el cuarto podrá ser determinado. Si, por ejemplo, se conocen la temperatura en el estado 1 y la relación de presiones p_2/p_1, la temperatura del estado 2 podrá determinarse a partir de

$$s^\circ(T_2) = s^\circ(T_1) + R \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{6.42b}$$

Como T_1 es conocida, $s^\circ(T_1)$ podrá obtenerse en la tabla apropiada, pudiendo calcularse entonces $s^\circ(T_2)$, tras lo cual la temperatura T_2 se podrá determinar por interpolación. Si p_1, T_1 y T_2 están especificadas y la presión en el estado 2 es desconocida, la Ec. 6.42a podrá resolverse para obtener

$$p_2 = p_1 \exp\left[\frac{s^\circ(T_2) - s^\circ(T_1)}{R}\right] \tag{6.42c}$$

Las ecuaciones 6.42 pueden emplearse cuando los datos s° se conocen, como es el caso de los gases de las Tablas A-22 y A-23.

Aire. Para el caso del *aire* modelado como gas ideal, la Ec. 6.42c constituye la base para la aproximación tabular que relaciona las temperaturas y presiones de dos estados que tengan la misma entropía específica. Para introducir esta aproximación, la ecuación se reescribe como

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\exp\left[s^\circ(T_2)/R\right]}{\exp\left[s^\circ(T_1)/R\right]}$$

La cantidad $\exp\left[s^\circ(T)/R\right]$ que aparece en esta expresión es función de la temperatura únicamente y se representa con el símbolo $p_r(T)$. En la Tabla A-22[2] se tabula p_r en función de la temperatura para *el aire*. En términos de la función p_r, la última ecuación se transforma en

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_{r2}}{p_{r1}} \qquad (s_1 = s_2, \text{ aire solo}) \tag{6.43}$$

donde $p_{r1} = p_r(T_1)$ y $p_{r2} = p_r(T_2)$. A menudo se la denomina *presión relativa*. Obsérvese que p_r no es verdaderamente una presión, por tanto, el nombre de presión relativa puede conducir a conclusiones erróneas. También debe tenerse el cuidado para no confundir p_r con la presión reducida del diagrama de compresibilidad.

También puede obtenerse una relación entre volúmenes específicos y temperaturas de dos estados de aire que tengan la misma entropía específica. A partir de la ecuación de estado del gas ideal, $v = RT/p$, la relación de volúmenes específicos es

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{RT_2}{p_2}\right)\left(\frac{p_1}{RT_1}\right)$$

A continuación, como los dos estados tienen la misma entropía, podrá introducirse la Ec. 6.43 para dar

$$\frac{v_2}{v_1} = \left[\frac{RT_2}{p_r(T_2)}\right]\left[\frac{p_r(T_1)}{RT_1}\right]$$

El cociente $RT/p_r(T)$ que aparece en el segundo miembro de esta ecuación sólo es función de la temperatura y se representa por el símbolo $v_r(T)$. Los valores de v_r se presentan tabulados en función de la temperatura para el aire en la Tabla A-22. Normalmente se le denomina *volumen relativo*. En términos de volúmenes relativos la última ecuación puede escribirse como

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_{r2}}{v_{r1}} \qquad (s_1 = s_2, \text{ aire solo}) \tag{6.44}$$

donde $v_{r1} = v_r(T_1)$ y $v_{r2} = v_r(T_2)$. A pesar del nombre que se le ha asignado, $v_r(T)$ no es ciertamente un volumen. También debe tenerse el cuidado de no confundirlo con el volumen específico pseudorreducido que se emplea en el diagrama de compresibilidad.

CRITERIO METODOLÓGICO

Cuando las propiedades de estados con la misma entropía se calculan mediante un programa de ordenador, es habitual que éste proporcione directamente la entropía y que no suministre las funciones especiales s°, p_r y v_r.

[2] Los valores de $p_r(T)$ determinados con esta definición son inconvenientemente altos, de modo que se dividen por un factor de escala antes de tabularlos para conseguir un rango de números conveniente.

CALORES ESPECÍFICOS CONSIDERADOS CONSTANTES

Consideraremos a continuación cómo se relacionan las propiedades en los procesos isoentrópicos desarrollados por un gas ideal de calor específico constante. En este caso, las Ecs. 6.22 y 6.23 se reducen a:

$$0 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$0 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Introduciendo las relaciones siguientes para el gas ideal

$$c_p = \frac{kR}{k-1}, \qquad c_v = \frac{R}{k-1} \tag{3.47}$$

las ecuaciones anteriores pueden resolverse, respectivamente, para dar

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(k-1)/k} \qquad (s_1 = s_2,\ k \text{ constante}) \tag{6.45}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1} \qquad (s_1 = s_2,\ k \text{ constante}) \tag{6.46}$$

La siguiente relación puede obtenerse por eliminación del cociente de temperaturas a partir de las Ecs. 6.45 y 6.46

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k} \qquad (s_1 = s_2,\ k \text{ constante}) \tag{6.47}$$

A partir de la forma de la Ec. 6.47 se puede concluir que un proceso politrópico pv^k = cte. de un gas ideal con k cte. es un proceso isoentrópico. Ya habíamos comentado en la Sec. 3.8 que un proceso politrópico de un gas ideal para el cual $n = 1$ es un proceso isotermo (temperatura constante). Para *cualquier* fluido, $n = 0$ corresponde a un proceso

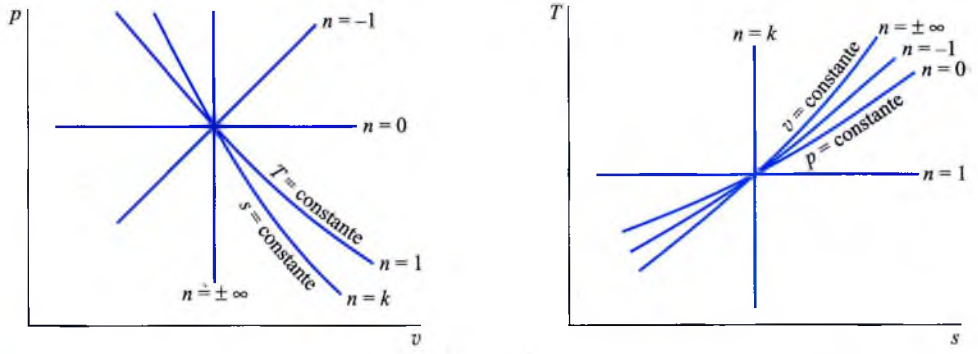


Figura 6.11 Procesos politrópicos en los diagramas p–v y T–s.

isobaro (presión constante) y $n = \pm\infty$ corresponde a un proceso isócoro (volumen constante). Los procesos politrópicos asociados a estos valores de n se muestran en la Fig. 6.11, en los diagramas p–v y T–s.

En el siguiente ejemplo consideraremos los métodos previos para el cálculo de propiedades en procesos isoentrópicos del aire como gas ideal.

Ejemplo 6.9

PROBLEMA PROCESO ISOENTRÓPICO DEL AIRE

Una cierta cantidad de aire sufre un proceso isoentrópico desde $p_1 = 1$ atm, $T_1 = 300$ K hasta un estado final cuya temperatura es $T_2 = 640$ K. Empleando el modelo de gas ideal, determínese la presión final p_2, en atm. Resuélvase utilizando **(a)** el valor de p_r calculado a partir de la Tabla A–22 y **(b)** un valor para $k = c_p/c_v$, constante, evaluado a la temperatura media de 470 K, que se obtiene a partir de la Tabla A–20. **(c)** Compárense los resultados con los obtenidos mediante un programa de ordenador que calcule propiedades de estados.

SOLUCIÓN

Conocido: El aire sufre un proceso isoentrópico partiendo de un estado cuya presión y temperatura son conocidas hasta un estado de temperatura especificada.

Se debe hallar: La presión final utilizando (a) los datos de p_r, (b) un valor constante para el cociente k entre *calores específicos* y c) los valores calculados mediante un programa de ordenador.

Datos conocidos y diagramas:

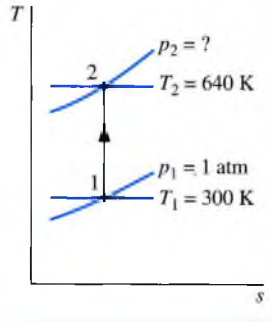


Figura E.6.9

Consideraciones e hipótesis:

1. El proceso es isoentrópico.
2. El aire puede modelarse como gas ideal.
3. En el apartado (b) el cociente de calores específicos k es constante.

Análisis:

(a) Las presiones y temperaturas de dos estados de un gas ideal con la misma entropía específica se relacionan a partir de la Ec. 6.43

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_{r2}}{p_{r1}}$$

Despejando

$$p_2 = p_1 \frac{p_{r2}}{p_{r1}}$$

Con los valores de p_r tomados de la Tabla A–22

$$p = (1 \text{ atm}) \frac{20{,}64}{1{,}3860} = 14{,}89 \text{ atm}$$

(b) Cuando la relación de calores específicos k es constante, las temperaturas y presiones de dos estados de un gas ideal con la misma entropía específica se relacionan a partir de la Ec. 6.45. Por tanto

1

$$p_2 = p_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{k/(k-1)}$$

De la Tabla A–20 y para 470 K, $k = 1{,}39$. Sustituyendo valores en la expresión anterior

$$p_2 = (1 \text{ atm}) \left(\frac{640}{300}\right)^{1{,}39/0{,}39} = 14{,}89 \text{ atm}$$

(c) El valor obtenido mediante un programa de ordenador puede no coincidir con el aquí calculado por medio de las tablas. La discrepancia, de existir, debe ser mínima e indica que probablemente se debe a que el programa utiliza, en sus cálculos, expresiones distintas a las empleadas en la construcción de las tablas de este libro.[1]

2

---

1 El fuerte acuerdo en las respuestas obtenidas en los apartados (a) y (b) es consecuencia de la elección apropiada del valor correspondiente al cociente de calores específicos, k.

2 Al utilizar valores obtenidos con un programa de ordenador pueden aparecer ligeras discrepancias en el caso de valores de las propiedades intensivas si el programa realiza los cálculos con expresiones distintas a las empleadas en la elaboración de las tablas de este libro. Asimismo, los valores de las propiedades específicas pueden ser distintos si la asignación de valores de referencia (véase la Sec. 6.3.1) en el programa usado por el ordenador no coincide con la empleada en las tablas del libro. En este caso, serán las variaciones entre los valores correspondientes a dos estados lo que se asemeje.

El siguiente ejemplo es otra muestra de un proceso isoentrópico de un gas ideal, correspondiente a fuga de aire en un depósito.

Ejemplo 6.10

PROBLEMA FUGA DE AIRE DE UN DEPÓSITO

Un depósito rígido y con un buen aislamiento térmico contiene inicialmente 5 kg de aire a una presión de 5 bar y una temperatura de 500 K. En el desarrollo de un proceso de fuga el aire se escapa lentamente hasta que la presión del aire remanente en el depósito es de 1 bar. Empleando el modelo de gas ideal, determínese la cantidad de masa presente en el depósito y su temperatura.

---

[1] **Nota del traductor:** El punto c) y el comentario nº 2 se han introducido en la versión en español como consecuencia de lo apuntado sobre los programas de cálculo en el prólogo.

SOLUCIÓN

Conocido: Se desarrolla un proceso de fuga en un depósito rígido y aislado que inicialmente contiene aire en un estado conocido. El aire se va escapando lentamente hasta que la presión en el depósito alcanza un valor determinado.

Se debe hallar: La cantidad de aire remanente en el depósito y su temperatura.

Datos conocidos y diagramas:

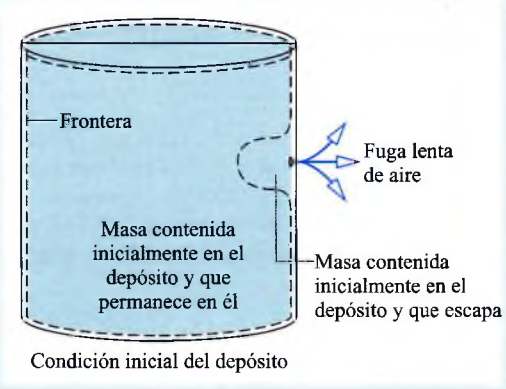


Figura E.6.10

Consideraciones e hipótesis:

1. Como se muestra en la figura anterior, consideramos para el análisis un sistema cerrado constituido por la masa de aire que estando inicialmente en el depósito permanece en el mismo al final del proceso.
2. No se produce una transferencia de calor significativa entre el sistema y su entorno.
3. Pueden ignorarse las irreversibilidades internas mientras el aire se escape lentamente.
4. El aire se trata como gas ideal.

Análisis: A partir de la ecuación de estado de gas ideal, la masa de aire que permanece en el depósito al final del proceso puede expresarse como

$$m_2 = \frac{p_2 V}{(\bar{R}/M)T_2}$$

donde p_2 y T_2 son la presión y temperatura final, respectivamente. La cantidad de aire presente inicialmente en el depósito, m_1, es

$$m_1 = \frac{p_1 V}{(\bar{R}/M)T_1}$$

donde p_1 y T_1 son la presión y temperatura inicial, respectivamente. Eliminando el volumen entre estas dos expresiones nos dará

$$m_2 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)\left(\frac{T_1}{T_2}\right) m_1$$

Excepto la temperatura final del aire remanente en el depósito, T_2, todas las demás variables requeridas son conocidas. El resto del problema concierne fundamentalmente a la evaluación de T_2.

Para el sistema cerrado bajo consideración, no existen irreversibilidades significativas (consideración 3), y tampoco transferencia de calor (consideración 2). Para este sistema, el balance de entropía se reduce a

$$\Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b^{0} + \sigma^{0} = 0$$

Como la masa del sistema permanece constante, $\Delta S = m\,\Delta s$, y por tanto

$$\Delta s = 0$$

Es decir, los estados inicial y final del sistema seleccionado tienen un mismo valor de entropía *específica*.

Utilizando la Ec. 6.43

$$p_{r2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right) p_{r1}$$

donde $p_1 = 5$ bar y $p_2 = 1$ bar. Con $p_{r1} = 8{,}411$ que proviene de la Tabla A–22 para 500 K, la ecuación anterior nos da $p_{r2} = 1{,}6822$. Empleando este valor para interpolar en la Tabla A–22, se obtiene que $T_2 = 317$ K.

Finalmente, sustituyendo valores en la expresión obtenida para la masa

$$m_2 = \left(\frac{1 \text{ bar}}{5 \text{ bar}}\right)\left(\frac{500 \text{ K}}{317 \text{ K}}\right)(5 \text{ kg}) = 1{,}58 \text{ kg}$$

---

1 Este problema también puede resolverse considerando un volumen de control que contenga al depósito. El estado del volumen de control cambia con el tiempo a medida que se va escapando el aire. Los detalles de esta forma de resolver el problema se dejan como ejercicio.

6.8 RENDIMIENTOS ISOENTRÓPICOS DE TURBINAS, TOBERAS, COMPRESORES Y BOMBAS

Los ingenieros hacen un uso frecuente del concepto de eficiencia o rendimiento, para lo cual emplean diferentes definiciones según sea el tipo de dispositivo analizado. El rendimiento isoentrópico se deriva de una comparación entre la prestación real de un dispositivo y la prestación que podría obtenerse en un proceso ideal desarrollado entre el mismo estado inicial y la misma presión final. En esta sección se introduce el concepto de rendimiento *isoentrópico* para turbinas, toberas, compresores y bombas. Estos rendimientos serán empleados frecuentemente en las secciones siguientes de este libro.

RENDIMIENTO DE UNA TURBINA ISOENTRÓPICA

Empezaremos considerando el rendimiento isoentrópico para una turbina cuyo proceso de expansión en el diagrama de Mollier se muestra en la Fig. 6.12. El estado del flujo de materia que entra a la turbina así como su presión a la salida están prefijados. Se ignora la transferencia de calor entre la turbina y el entorno, así como las variaciones de energía cinética y potencial. Bajo estas hipótesis, los balances de masa y energía para el funcionamiento en situación estacionaria pueden combinarse para dar el trabajo realizado por cada una de las unidades de masa que fluyen a través de la turbina

$$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} = h_1 - h_2$$

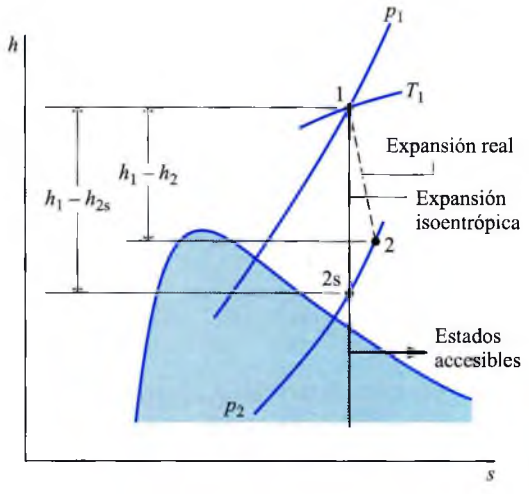


Figura 6.12 Comparación de las expansiones real e isoentrópica en una turbina.

Como el estado 1 está fijado, la entalpía específica h_1 será conocida. De acuerdo con esto, el valor del trabajo dependerá de la entalpía específica h_2 únicamente, y aumentará al reducirse h_2. El *máximo* valor para el trabajo producido en la turbina corresponderá al mínimo valor *permisible* para la entalpía específica a la salida de la turbina. Este podrá ser determinado aplicando el segundo principio. Los estados de salida permitidos están limitados por

$$\frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{m}} = s_2 - s_1 \geq 0$$

expresión que se obtiene por reducción del balance de entropía. Como la generación de entropía $\dot{\sigma}_{vc}/\dot{m}$ no puede ser negativa, aquellos estados con $s_2 < s_1$ no son accesibles en una expansión adiabática. Los únicos estados que pueden alcanzarse en una expansión real serán aquellos con $s_2 > s_1$. El estado denominado como "2s" en la Fig. 6.12 podría ser alcanzado únicamente en el caso límite de que no se presentaran irreversibilidades internas. Esto corresponde a un proceso de expansión isoentrópica a través de la turbina. Para una presión de salida prefijada, la entalpía específica h_2 disminuye al hacerlo la entropía específica s_2. En consecuencia, el *mínimo valor permitido* para h_2 corresponde al estado 2s, y el *máximo* valor para el trabajo producido en la turbina es

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_s = h_1 - h_{2s}$$

En un proceso real de expansión a través de la turbina se cumplirá que $h_2 > h_{2s}$, y, por tanto, se obtendrá una cantidad de trabajo menor que la máxima. Esta diferencia puede medirse mediante el ***rendimiento isoentrópico de una turbina*** que se define por

rendimiento isoentrópico de una turbina

$$\eta_t = \frac{\dot{W}_{vc}/\dot{m}}{(\dot{W}_{vc}/\dot{m})_s} \tag{6.48}$$

Tanto el denominador como el numerador de esta expresión deberán evaluarse para el mismo estado de entrada y para la misma presión de salida. Los valores típicos de η_t se encuentran en el intervalo 0,7–0,9 (70–90%).

RENDIMIENTO ISOENTRÓPICO DE UNA TOBERA

Un procedimiento similar al desarrollado para las turbinas puede utilizarse para introducir el rendimiento isoentrópico de toberas que operan en situación estacionaria. El ***rendimiento isoentrópico de una tobera*** se define como el cociente entre la energía cinética específica del gas que abandona la tobera, $C_2^2/2$, y la energía cinética específica a la salida que podría alcanzarse en un proceso de expansión isoentrópica entre el mismo estado de entrada y la misma presión de salida, $(C_2^2/2)_s$:

$$\eta_{\text{tobera}} = \frac{C_2^2/2}{(C_2^2/2)_s} \tag{6.49}$$

rendimiento isoentrópico de una tobera

En la práctica se alcanzan rendimientos de tobera del 95%, y aún mayores, lo cual nos indica que una tobera bien diseñada se encuentra casi libre de irreversibilidades internas.

RENDIMIENTO ISOENTRÓPICO DE COMPRESORES Y BOMBAS

A continuación se aborda la formulación del rendimiento isoentrópico de los compresores. En la Fig. 6.13 se muestra un proceso de compresión en un diagrama de Mollier. El estado del flujo de materia que entra al compresor está prefijado, así como la presión a la salida. Cuando no se produce una transferencia apreciable de calor con los alrededores ni tampoco variaciones significativas de energía cinética y potencial, el trabajo *consumido* por cada unidad de la masa que fluye a través del compresor es

$$\left(-\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right) = h_2 - h_1$$

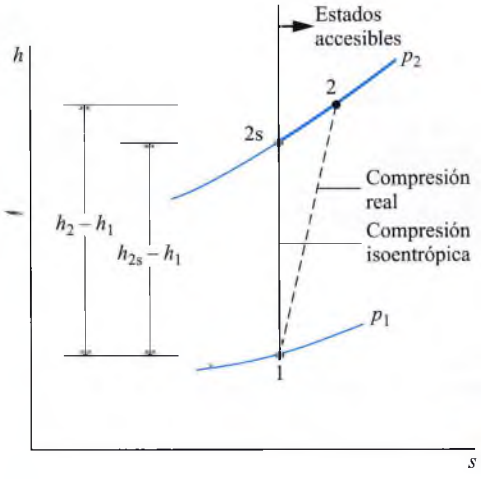


Figura 6.13 Comparación de los procesos de compresión real e isoentrópico.

Como el estado 1 está fijado, la entalpía específica h_1 es conocida. De acuerdo con esto, el valor del trabajo consumido dependerá de la entalpía específica a la salida, h_2. La expresión anterior nos indica que la magnitud del trabajo consumido disminuirá al hacerlo h_2. El *mínimo* consumo de trabajo corresponderá al menor valor *alcanzable* para la entalpía específica en la salida del compresor. Mediante un razonamiento similar al empleado para la turbina, puede concluirse que ésta es la entalpía específica en la salida alcanzable en un proceso de compresión isoentrópica desde el estado de entrada especificado hasta la presión de salida. El mínimo consumo de trabajo viene dado, en consecuencia, por

$$\left(-\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_s = h_{2s} - h_1$$

En un proceso real de compresión se cumplirá que $h_2 > h_{2s}$, y, por tanto, se requerirá consumir una cantidad de trabajo mayor que la mínima. La diferencia entre las dos situaciones puede medirse mediante el ***rendimiento isoentrópico de un compresor***, definido por

rendimiento isoentrópico de un compresor

$$\eta_c = \frac{(-\dot{W}_{vc}/\dot{m})_s}{(-\dot{W}_{vc}/\dot{m})} \qquad (6.50)$$

Tanto el numerador como el denominador de esta expresión deberán evaluarse para el mismo estado de entrada y para la misma presión de salida. Los valores típicos de η_c se encuentran en el intervalo 0,75–0,85 (75–85%). El ***rendimiento isoentrópico de una bomba***, η_b, se define de forma similar.

rendimiento isoentrópico de una bomba

Los siguientes cuatro ejemplos muestran varios aspectos de la utilización de los rendimientos isoentrópicos de turbinas, toberas y compresores. El ejemplo 6.11 es una aplicación directa del rendimiento isoentrópico η_t de una turbina de vapor. En este caso, η_t se conoce y el objetivo es determinar el trabajo de la turbina.

Ejemplo 6.11

PROBLEMA CÁLCULO DEL TRABAJO DE UNA TURBINA CONOCIDO EL RENDIMIENTO ISOENTRÓPICO

Una turbina funciona en estado estacionario, siendo las condiciones a la entrada de $p_1 = 5$ bar y $T_1 = 320°C$. El vapor abandona la turbina a una presión de 1 bar. No existe una transferencia de calor significativa entre la turbina y sus alrededores. Las variaciones de energía cinética y potencial entre la entrada y la salida son despreciables. Si el rendimiento isoentrópico de la turbina es del 75%, calculése el trabajo desarrollado por unidad de masa del vapor que fluye a través de la turbina, en kJ/kg.

SOLUCIÓN

Conocido: El vapor se expande a través de una turbina que opera en estado estacionario entre unas condiciones especificadas de entrada y una presión de salida también especificada. El rendimiento de la turbina es conocido.

Se debe hallar: El trabajo desarrollado por unidad de masa del vapor que fluye a través de la turbina.

Datos conocidos y diagramas:

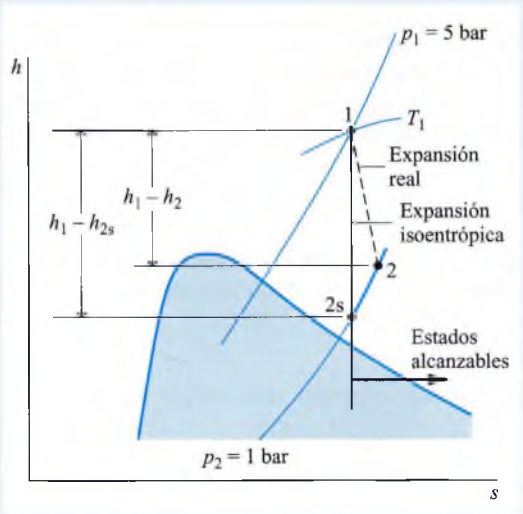


Figura E.6.11

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura opera en situación estacionaria.
2. La expansión es adiabática y las variaciones de energía cinética y potencial entre la entrada y la salida son despreciables.

Análisis: El trabajo desarrollado puede determinarse a partir de la Ec. 6.48 para el rendimiento isoentrópico de la turbina. Esta ecuación convenientemente reordenada nos da

$$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} = \eta_t \left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_s = \eta_t (h_1 - h_{2s})$$

A partir de la Tabla A–4, $h_1 = 3105{,}6$ kJ/kg y $s_1 = 7{,}5308$ kJ/kg · K. El estado de salida para la expansión isoentrópica viene fijado por $p_2 = 1$ bar y $s_{2s} = s_1$. Interpolando con la entropía específica en la Tabla A–4 a 1 bar nos da $h_{2s} = 2743{,}0$ kJ/kg. Sustituyendo valores

$$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} = 0{,}75\,(3105{,}6 - 2743{,}0) = 271{,}95 \text{ kJ/kg}$$

1 El efecto de las irreversibilidades impone una penalización al trabajo producido por la turbina: el trabajo obtenido es únicamente el 75% del que podría obtenerse en una expansión isoentrópica entre el mismo estado de entrada y la misma presión de salida. Esto se ilustra claramente en términos de diferencias de entalpía en el diagrama *h–s* de la figura.

El siguiente ejemplo es similar al anterior pero en él la sustancia de trabajo es aire modelado como gas ideal. Por otra parte, ahora lo conocido es el trabajo de la turbina y el objetivo es determinar el rendimiento isoentrópico de la misma.

Ejemplo 6.12

PROBLEMA CÁLCULO DEL RENDIMIENTO ISOENTRÓPICO DE UNA TURBINA

Una turbina que opera en estado estacionario recibe aire a una presión de $p_1 = 3{,}0$ bar y una temperatura de $T_1 = 390$ K. El aire abandona la turbina a una presión de $p_2 = 1{,}0$ bar. Se ha medido el trabajo desarrollado, siendo de 74 kJ por kilogramo de aire que atraviesa la turbina. La turbina opera adiabáticamente, y las variaciones de energía cinética y potencial entre la entrada y la salida pueden despreciarse. Empleando el modelo de gas ideal para el aire, determínese el rendimiento de la turbina.

SOLUCIÓN

Conocido: Un flujo de aire se expande a través de una turbina en estado estacionario desde un estado de entrada especificado hasta una presión de salida también especificada. El trabajo desarrollado por kg de aire que atraviesa la turbina es conocido.

Se debe hallar: El rendimiento isoentrópico de la turbina.

Datos conocidos y diagramas:

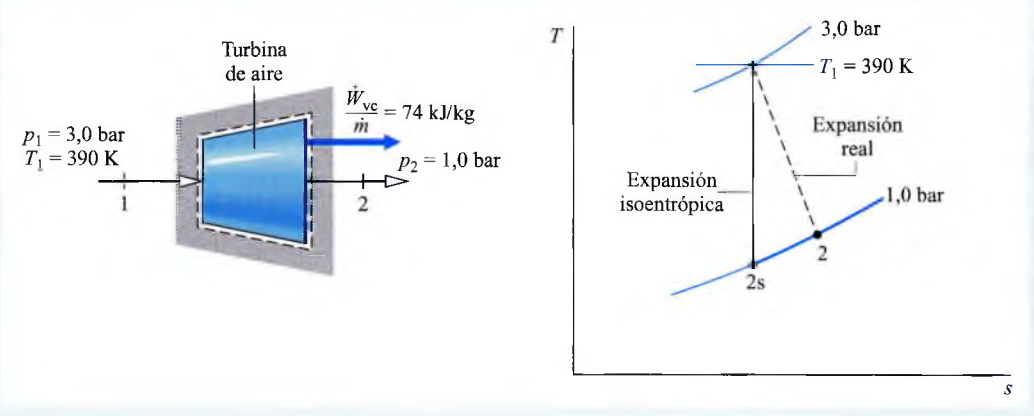


Figura E.6.12

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura opera en estado estacionario.
2. La expansión es adiabática y se despreciarán las variaciones de energía cinética y potencial.
3. El aire se tratará como gas ideal.

Análisis: El numerador de la expresión que define el rendimiento isoentrópico de la turbina, Ec. 6.48, es conocido. El denominador se evaluará como se indica a continuación.

El trabajo desarrollado en una expansión isoentrópica desde el estado inicial dado hasta la presión de salida especificada es

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_s = h_1 - h_{2s}$$

A partir de la Tabla A-22 para 390 K, $h_1 = 390{,}88$ kJ/kg. Para determinar h_{2s}, se empleará la Ec. 6.43

$$p_r(T_{2s}) = \left(\frac{p_2}{p_1}\right) p_r(T_1)$$

Con $p_2 = 1{,}0$ bar, $p_1 = 3{,}0$ bar y $p_{r1} = 3{,}481$, se obtiene de la Tabla A–22 para 390 K:

$$p_r(T_{2s}) = \left(\frac{1{,}0}{3{,}0}\right)(3{,}481) = 1{,}1603$$

Por interpolación en la Tabla A–22 se obtiene que $h_{2s} = 285{,}27$ kJ/kg. En consecuencia

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_s = 390{,}88 - 285{,}27 = 105{,}61 \text{ kJ/kg}$$

Sustituyendo valores en la Ec. 6.48

$$\eta_t = \frac{\dot{W}_{vc}/\dot{m}}{(\dot{W}_{vc}/\dot{m})_s} = \frac{74 \text{ kJ/kg}}{105{,}6 \text{ kJ/kg}} = 0{,}70\ (70\%)$$

El objetivo en el siguiente ejemplo es determinar el rendimiento isoentrópico de una tobera de vapor.

Ejemplo 6.13

PROBLEMA CÁLCULO DEL RENDIMIENTO ISOENTRÓPICO DE UNA TOBERA

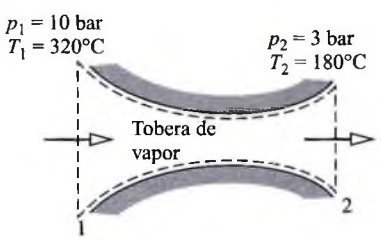
Un flujo de vapor de agua entra en una tobera a $p_1 = 10$ bar y $T_1 = 320$°C con una velocidad de 30 m/s. La presión y temperatura a la salida son $p_2 = 3$ bar y $T_2 = 180$°C. No existe una transferencia de calor significativa entre la tobera y su entorno y las variaciones de energía potencial pueden despreciarse. Determínese el rendimiento de la tobera.

SOLUCIÓN

Conocido: El vapor de agua atraviesa la tobera y se conocen los estados de entrada y salida. También se conoce la velocidad de entrada.

Se debe hallar: El rendimiento de la tobera.

Datos conocidos y diagramas:



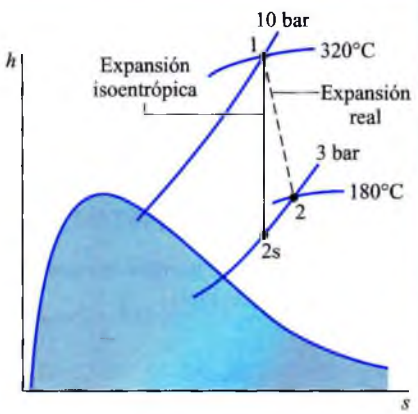


Figura E.6.13

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura opera adiabáticamente en situación estacionaria.
2. Para el volumen de control $\dot{W}_{vc} = 0$ y la variación de energía potencial entre entrada y salida es despreciable

Análisis: Para calcular el rendimiento a partir de la Ec. 6.49 necesitamos conocer la energía cinética específica real a la salida y el valor máximo alcanzable por esta variable, que corresponde a una expansión isoentrópica entre el estado inicial y la presión final. La combinación de los balances de masa y energía para el proceso desarrollado nos permite escribir

$$\frac{C_2^2}{2} = h_1 - h_2 + \frac{C_1^2}{2}$$

Esta ecuación se aplica tanto a la expansión real como a la isoentrópica.

A partir de la Tabla A–4 a $T_1 = 320°C$ y $p_1 = 10$ bar, $h_1 = 3093{,}9$ kJ/kg, $s_1 = 7{,}1962$ kJ/kg·K. También, con $T_2 = 180°C$ y $p_2 = 3$ bar, $h_2 = 2823{,}9$ kJ/kg. Por tanto, la energía cinética específica a la salida es

$$\frac{C_2^2}{2} = 3093{,}9 - 2823{,}9 + \frac{10^{-3} \cdot 30^2}{2} = 270{,}45 \text{ kJ/kg}$$

Interpolando en la Tabla A–4 a 3 bar con $s_{2s} = s_1 = 7{,}1962$ kJ/kg·K, resulta $h_{2s} = 2813{,}3$ kJ/kg. Por tanto, la energía cinética específica de salida para la expansión isoentrópica es

$$\left(\frac{C_2^2}{2}\right)_s = 3093{,}9 - 2813{,}3 + \frac{10^{-3} \cdot 30^2}{2} = 281{,}05 \text{ kJ/kg}$$

Sustituyendo valores en la Ec. 6.49

$$\eta_{\text{tobera}} = \frac{(C_2^2/2)}{(C_2^2/2)_s} = \frac{270{,}45}{281{,}05} = 0{,}962\ (96{,}2\%)$$

1 Una causa importante de irreversibilidad en las toberas es el rozamiento entre el flujo de gas o líquido y la pared interna. El efecto de esta fricción se traduce en una disminución de la energía cinética a la salida y, por tanto, en una menor velocidad con respecto a los valores límite propios de la expansión isoentrópica hasta la misma presión final.

En el Ejemplo 6.14 se calcula el rendimiento isoentrópico de un compresor de refrigerante a partir de las propiedades de las tablas.

Ejemplo 6.14

PROBLEMA CÁLCULO DEL RENDIMIENTO ISOENTRÓPICO DE UN COMPRESOR

Determínese, para el compresor del sistema de bomba de calor del Ejemplo 6.8, la potencia en kW y el rendimiento isoentrópico utilizando datos y propiedades de las tablas.

SOLUCIÓN

Conocido: El R 22 se comprime adiabáticamente, en estado estacionario, desde un estado inicial a un estado final conocido. Se conoce también el flujo másico.

Se debe hallar: La potencia del compresor y el rendimiento isoentrópico utilizando tablas de propiedades.

Datos conocidos y diagramas:

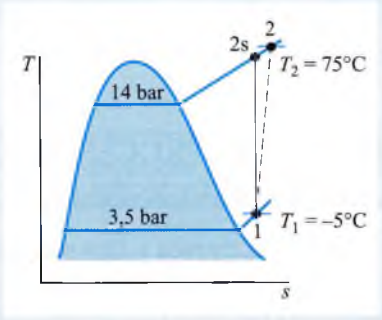


Figura E.6.14

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control que contiene el compresor se encuentra en estado estacionario.
2. La compresión es adiabática y las variaciones de energía cinética y potencial entre la entrada y la salida son despreciables.

Análisis:

El balance de masa y energía se reduce, por las hipótesis 1 y 2, quedando

$$\dot{W}_{vc} = \dot{m}(h_1 - h_2)$$

De la Tabla A-9, $h_1 = 249{,}75$ kJ/kg y $h_2 = 294{,}17$ kJ/kg. Así,

$$\dot{W}_{vc} = (0{,}07 \text{ kg/s})(249{,}75 - 294{,}17) \text{ kJ/kg} \left| \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} \right| = 3{,}11 \text{ kW}$$

El rendimiento isoentrópico del compresorse determina mediante la Ec. 6.50

$$\eta_c = \frac{(-\dot{W}_{vc}/\dot{m})_s}{(-\dot{W}_{vc}/\dot{m})} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}$$

El denominador representa, en esta expresión, el trabajo por unidad de masa del refrigerante al sufrir el proceso real de compresión, y corresponde a la cantidad calculada antes. El numerador es el trabajo correspondiente a la compresión isoentrópica desde el estado inicial hasta la misma presión de salida. El estado isoentrópico de salida aparece identificado como 2s en el diagrama *T-s* adjunto.

De la Tabla A-9, $s_1 = 0{,}9572$ kJ/kg·K. Con $s_{2s} = s_1$ se obtiene por interpolación en la Tabla A-9 a 14 bar que $h_{2s} = 285{,}58$ kJ/kg. Sustituyendo valores

(1)
$$\eta_c = \frac{(285{,}58 - 249{,}75)}{(294{,}17 - 249{,}75)} = 0{,}81 \ (81\%)$$

(2) Estos valores pueden comprobarse mediante un programa adecuado de ordenador.

---

1 La mínima potencia teórica para la compresión adiabática del estado 1 al 2 a la presión de salida de 14 bar sería

$$\dot{W}_{vc} = \dot{m}(h_1 - h_{2s}) = (0{,}07)(249{,}75 - 285{,}58) = -2{,}51 \text{ kW}$$

La potencia real requerida es mayor que la ideal debido a las irreversibilidades.

2 Al resolver un problema con un programa de ordenador los valores de las variables específicas pueden diferir de los obtenidos en las Tablas. Sin embargo, los cambios que experimenten estos valores en un proceso determinado deberán coincidir salvo variaciones que pueden ignorarse.

6.9 TRANSFERENCIA DE CALOR Y TRABAJO EN PROCESOS DE FLUJO ESTACIONARIO INTERNAMENTE REVERSIBLES

En esta sección se analizan volúmenes de control con una sola entrada y una sola salida que operan en estado estacionario. El objetivo propuesto es el de obtener expresiones que nos permitan calcular el calor y trabajo intercambiados cuando los procesos se desarrollan en ausencia de irreversibilidades internas. Estas expresiones tienen varias aplicaciones importantes, como veremos más adelante.

TRANSFERENCIA DE CALOR

Para un volumen de control en situación estacionaria en el cual el proceso de flujo es a la vez *isotermo* e *internamente reversible*, podemos formular el balance de entropía de la siguiente forma

$$0 = \frac{\dot{Q}_{vc}}{T} + \dot{m}(s_1 - s_2) + \cancel{\dot{\sigma}_{vc}}^{0}$$

donde 1 y 2 denotan a los estados de entrada y salida, respectivamente, y $\dot{m}$ es el flujo másico. Manipulando esta ecuación se obtiene la cantidad de calor intercambiado por la unidad de masa a su paso por el volumen de control

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}} = T(s_2 - s_1)$$

En general, la temperatura variará de un punto a otro del volumen de control a medida que el gas o líquido fluyen por él. Sin embargo, puede considerarse esta variación como el resultado de una serie de variaciones infinitesimales. Así, la transferencia de calor por unidad de masa vendrá dada por

$$\left(\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = \int_1^2 T\,ds \qquad (6.51)$$

El subíndice "int rev" se utiliza para recordar que la expresión anterior es aplicable únicamente a volúmenes de control en los que no se presentan irreversibilidades internas. La integración de la Ec. 6.51 deberá realizarse desde la entrada hasta la salida. Cuando los estados por los que pasa la unidad de masa mientras fluye reversiblemente desde la entrada hacia la salida se describen por una curva en un diagrama T–s, la magnitud del calor intercambiado por la unidad de masa quedará representada por el área *bajo* dicha curva, como se ve en la Fig. 6.14.

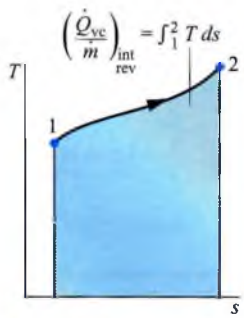


Figura 6.14 Representación gráfica del flujo de calor para un proceso internamente reversible.

TRABAJO

El trabajo intercambiado por la unidad de masa a su paso por el volumen de control puede calcularse a partir del balance de energía, que en estado estacionario se reduce a

$$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} = \frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}} + (h_1 - h_2) + \left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right) + g(z_1 - z_2)$$

Esta ecuación representa el principio de conservación de la energía y es aplicable existan o no irreversibilidades en el volumen de control. Sin embargo, si se consideran únicamente procesos internamente reversibles, podrá introducirse en ella la Ec. 6.51 para obtener

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = \int_1^2 T\,ds + (h_1 - h_2) + \left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right) + g(z_1 - z_2) \qquad (6.52)$$

donde el subíndice "int rev" tiene el mismo significado que antes. Cuando no se presentan irreversibilidades internas, la unidad de masa atravesará una secuencia de estados de equilibrio según avanza desde la entrada a la salida. Las variaciones de entropía, entalpía y presión estarán relacionados entonces por la Ec. 6.12b

$$T\,ds = dh - v\,dp$$

cuya integración nos proporciona la relación siguiente

$$\int_1^2 T\,ds = (h_1 - h_2) - \int_1^2 v\,dp$$

Introduciendo esta relación, la Ec. 6.52 se transforma en

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = -\int_1^2 v\,dp + \left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right) + g(z_1 - z_2) \qquad (6.53a)$$

Cuando los estados por los que pasa la unidad de masa según fluye reversiblemente desde la entrada a la salida, puedan describirse mediante una curva en el diagrama p–v como muestra la Fig. 6.14, la magnitud de la integral $\int v\,dp$ quedará representada por el área sombreada a *la izquierda* de dicha curva.

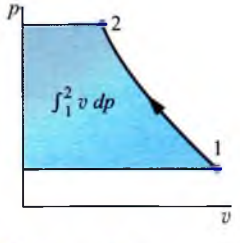


Figura 6.15 Interpretación de $\int_1^2 v\,dp$ como área.

La Ec. 6.53a también se aplica a menudo a equipos como turbinas, compresores y bombas. En muchos de estos equipos no existirán variaciones significativas de energía cinética y potencial entre la entrada y la salida, resultando por tanto

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = -\int_1^2 v\,dp \qquad (\Delta ec = \Delta ep = 0) \qquad (6.53b)$$

Esta expresión nos indica que el trabajo está relacionado con la magnitud del volumen específico del gas o líquido, según va fluyendo desde la entrada hasta la salida. ***Por ejemplo...*** considérense dos dispositivos: una bomba por la que pasa agua líquida y un compresor por el que pasa vapor de agua. Para el *mismo incremento de presión,* la bomba requerirá un *consumo* de trabajo por unidad de flujo de masa mucho más pequeño que el compresor porque el

volumen específico del líquido es mucho menor que el del vapor. Esta conclusión es también cualitativamente correcta para las bombas y compresores reales, los cuales presentarán irreversibilidades en su operación. ▲

La Ec. 6.53b se utiliza frecuentemente en alguna de sus formas especiales. Por ejemplo. si el volumen específico se mantiene aproximadamente constante, como en muchas aplicaciones en que intervienen líquidos.

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = -v(p_2 - p_1) \qquad (v = \text{cte}, \Delta ec = \Delta ep = 0) \tag{6.53c}$$

La Ec. 6.53a puede aplicarse también al estudio del comportamiento de volúmenes de control en estado estacionario para los que $\dot{W}_{vc}$ es nulo, como es el caso de las toberas y difusores. En cualquiera de estos casos, dicha ecuación se reduce a

$$\int_1^2 v\,dp + \left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right) + g(z_2 - z_1) = 0 \tag{6.54}$$

ecuación de Bernouilli

Esta es una forma de la ***ecuación de Bernoulli*** de uso frecuente en Mecánica de fluidos.

TRABAJO EN UN PROCESO POLITRÓPICO

Cuando cada unidad de masa desarrolla un proceso *politrópico* a su paso por el volumen de control, la relación entre la presión y el volumen específico es $pv^n = constante$. Introduciendo esta relación en la Ec. 6.53b y realizando la integración

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = -\int_1^2 v\,dp = -(\text{constante})^{1/n}\int_1^2 \frac{dp}{p^{1/n}}$$

$$= -\frac{n}{n-1}(p_2 v_2 - p_1 v_1) \qquad (\text{politrópico } n \neq 1) \tag{6.55}$$

para cualquier valor de n excepto $n = 1$. Cuando $n = 1$, pv = constante, y el trabajo es

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = -\int_1^2 v\,dp = -(\text{constante})\int_1^2 \frac{dp}{p}$$

$$= -(p_1 v_1)\ln(p_2/p_1) \qquad (\text{politrópico } n \neq 1) \tag{6.56}$$

Las Ecs. 6.55 y 6.56 son de aplicación general a procesos politrópicos para *cualquier* gas (o líquido).

Caso de un gas ideal. Para el caso especial de un gas ideal, la Ec. 6.55 puede expresarse como

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = -\frac{nR}{n-1}(T_2 - T_1) \qquad (\text{gas ideal}, n \neq 1) \tag{6.57a}$$

Para un proceso politrópico de un gas ideal (Sec. 3.5.6)

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(n-1)/n}$$

Por tanto, la Ec. 6.57a puede escribirse alternativamente como

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = -\frac{nRT_1}{n-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(n-1)/n} - 1\right] \qquad \text{(gas ideal, } n \neq 1\text{)} \qquad (6.57b)$$

Para el caso de un gas ideal, la Ec. 6.56 se transforma en

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = -RT \ln (p_2/p_1) \qquad \text{(gas ideal, } n = 1\text{)} \qquad (6.58)$$

En el siguiente ejemplo consideramos el aire como gas ideal que experimenta un proceso politrópico de compresión en estado estacionario.

Ejemplo 6.15

PROBLEMA COMPRESIÓN POLITRÓPICA DE AIRE

Un compresor de aire opera en estado estacionario; el estado del aire a la entrada es $p_1 = 1$ bar y $T_1 = 20°C$, y la presión de salida $p_2 = 5$ bar. Determínense los intercambios de calor y trabajo por unidad de masa, en kJ/kg, si el aire desarrolla un proceso politrópico con $n = 1{,}3$. Despreciénse las variaciones de energía cinética y potencial entre la entrada y la salida. Empléese el modelo de gas ideal para el aire.

SOLUCIÓN

Conocido: Se comprime aire según un proceso politrópico desde un estado especificado de entrada hasta una presión especificada de salida.

Se debe hallar: El calor y trabajo intercambiados por la unidad de masa de aire a su paso por el compresor.

Datos conocidos y diagramas:

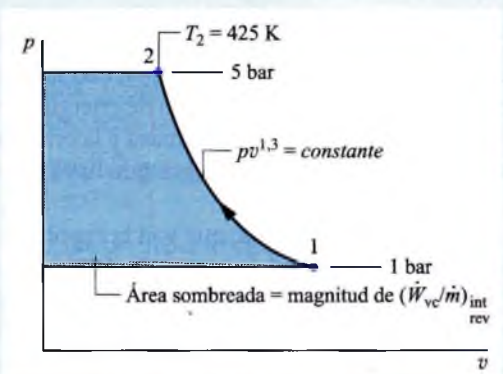


Figura E.6.15

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura opera en estado estacionario.
2. El aire desarrolla un proceso politrópico de índice $n = 1{,}3$.
3. El aire se comporta como gas ideal.
4. Las variaciones de energía cinética y potencial entre la entrada y la salida pueden despreciarse.

Análisis: El trabajo se obtiene mediante la ecuación 6.57a, que necesita la temperatura a la salida, T_2. Esta temperatura puede calcularse a partir de la Ec. 3.56

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(n-1)/n} = 293\left(\frac{5}{1}\right)^{(1{,}3-1)/(1{,}3)} = 425 \text{ K}$$

Sustituyendo los valores conocidos en la Ec. 6.57a obtenemos

$$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} = -\frac{nR}{n-1}(T_2 - T_1) = -\frac{1{,}3}{1{,}3-1}\left(\frac{8{,}314}{28{,}97}\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)(425-293)\text{K} = -164{,}2 \text{ kJ/kg}$$

El calor intercambiado puede evaluarse reduciendo las expresiones de velocidad de los balances de materia y energía bajo las hipótesis contempladas para obtener

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}} = \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} + h_2 - h_1$$

Utilizando las temperaturas T_1 y T_2, los valores de la entalpía específica se obtienen de la Tabla A-22 como $h_1 = 293{,}17$ kJ/kg y $h_2 = 426{,}35$ kJ/kg. Por tanto:

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}} = -164{,}15 + (426{,}35 - 293{,}17) = -31 \text{ kJ/kg}$$

---

1 Los estados por los que pasa el aire en el proceso politrópico de compresión forman la curva representada en el diagrama p–v. La magnitud del trabajo por unidad de masa del aire que atraviesa el compresor es igual al área sombreada *a la izquierda* de dicha curva.

6.10 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

En este capítulo hemos introducido la propiedad entropía y mostrado su uso en el análisis termodinámico. Al igual que la masa y la energía, la entropía es una propiedad extensiva que puede transferirse a través de los límites del sistema. La transferencia de energía acompaña tanto a los flujos de calor como a los de masa. A diferencia de la masa y la energía, la entropía no se conserva sino que se produce dentro del sistema siempre que haya irreversibilidades internas.

En este capítulo se introduce el uso de los balances de entropía, que son la expresión del segundo principio que contabiliza las variaciones de la entropía del sistema en términos de las transferencias de entropía y de la producción de entropía. Para procesos en sistemas cerrados, el balance de entropía es la Ec. 6.27 y su forma correspondiente para balances por unidad de tiempo es la Ec. 6.32. Para volúmenes de control, el balance por unidad de tiempo se traduce en la Ec. 6.37, con una aplicación específica a las situaciones estacionarias en la Ec. 6.39.

La siguiente lista proporciona una guía para el estudio de este capítulo. Una vez completado su estudio y realizado los ejercicios de fin de capítulo, el estudiante debe ser capaz de

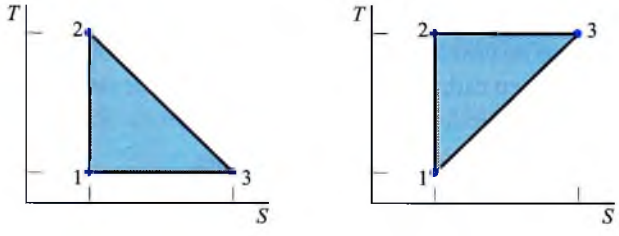
- escribir el significado de los términos indicados en el margen del texto y entender cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de los términos clave listado aquí, al margen, es de particular importancia en los capítulos siguientes.
- aplicar los balances de entropía en sus distintas formas, con una adecuada selección del modelo a utilizar en cada caso, utilizando correctamente las convenciones de signos y aplicando convenientemente las unidades seleccionadas.
- utilizar los datos de entropía adecuadamente para
  - obtener datos de las Tablas A-2 a A-18, utilizando la Ec. 6.6 para calcular la entropía específica en mezclas bifásicas líquido-vapor, representar diagramas T-s y h-s así como localizar estados en dichos diagramas y utilizar de forma apropiada las Ecs. 6.7 y 6.24 para líquidos y sólidos.
  - determinar Δs en gases ideales utilizando las Ecs. 6-18, 6.19 y 6-21 en combinación con las Tablas A-21 a A-23, para el caso de calores específicos variables, y empleando las Ecs. 6.22 y 6.23 para el caso de calores específicos constantes.
  - calcular rendimientos isoentrópicos para turbinas, toberas, compresores y bombas mediante las Ecs. 6.48 a 6.50, si los calores específicos son variables y, si son constantes, mediante las Ecs. 6.45 a 6.47.
- utilizar la Ec. 6.25 para sistemas cerrados y las Ecs. 6.51 y 6.53 para volúmenes de control en estado estacionario con una entrada y una salida, aplicando adecuadamente la restricción a procesos internamente reversibles.

variación de entropía
transferencia de entropía
producción de entropía
balance de entropía
balance del flujo de entropía por unidad de tiempo
ecuaciones T dS
diagramas T-s, h-s
rendimientos isoentrópicos

Cuestiones para reflexionar

1. De las propiedades masa, energía y entropía, ¿cuáles se conservan?
2. La entropía y la entalpía se introducen en el texto sin imágenes físicas que les acompañen. ¿Puedes pensar en otras variables similares?
3. ¿Podrías explicar la produccion de entropía en términos comprensibles para un niño?
4. Si los sistemas A y B de la Fig. 2.3 operan adiabáticamente, ¿aumenta, disminuye o permanece constante la entropía de cada uno de ellos?
5. Si un sistema recorre un proceso reversible y uno irreversible entre los mismos dos estados, ¿cómo son las variaciones en la entropía del sistema en ambos procesos? ¿Cómo sería la generación de entropía en cada uno de ellos?
6. ¿Es posible que la entropía de un sistema y la de su entorno disminuyan durante un proceso?
7. Describe un proceso tal que tanto *la entropía* del sistema como la del entorno aumenten.
8. ¿Cómo puede transferirse entropía desde o hacia un sistema cerrado? ¿Y desde o hacia un volumen de control?
9. ¿Qué sucede con la entropía generada en un volumen de control con una entrada y una salida en una situación estacionaria?

10. Los dos ciclos de potencia de la figura están formados por procesos reversibles y se han dibujado en la misma escala. Compara el trabajo realizado en cada uno de ellos. ¿Cuál de los ciclos tiene un mayor rendimiento térmico?



11. Representa diagramas *T-s* y *p-v* para un gas que recorre un ciclo de potencia consistente en cuatro procesos reversibles en serie: volumen específico constante, presión constante, isoentrópico, isotermo.

12. Representa en un diagrama *T-s* el ciclo de Carnot de la Fig. 5.12.

13. Todos los estados de un proceso adiabático e internamente reversible tienen la misma entropía, pero ¿es *necesariamente* adiabático e internamente reversible un proceso entre dos estados que tienen la misma entropía?

14. Estudia la operación de una turbina en el límite cuando el rendimiento isoentrópico se aproxima al 100% y en el límite en que se acerca al 0%.

15. ¿Qué puede deducirse de los balances de energía y entropía de un sistema que recorre un ciclo termodinámico mientras recibe energía mediante un flujo de calor a T_F y cede otro flujo de calor a más alta temperatura T_C si éstas son las únicas formas de transferencia de energía?

16. Reducir irreversibilidades dentro de un sistema puede mejorar su funcionamiento termodinámico pero los pasos en esta dirección suelen encontrar ciertas restricciones. ¿Podrías señalar alguna de ellas?

Problemas

Repaso de los fundamentos

6.1 Un ciclo de potencia reversible R y otro irreversible I operan entre los dos mismos focos. Cada uno de ellos recibe Q_c del foco caliente. El ciclo reversible desarrolla un trabajo neto W_R y el irreversible W_I.

(a) Evalúe σ_{ciclo} para el ciclo I en términos de W_I, W_R y de la temperatura del foco frío T_F.

(b) Demuestre que σ_{ciclo} debe ser positivo.

6.2 Un ciclo de refrigeración reversible R y otro irreversible I operan entre los dos mismos focos, absorbiendo ambos Q_F del foco frío. Demuestre que el trabajo necesario para accionar el ciclo irreversible W_I es mayor que el trabajo requerido por el ciclo reversible W_R.

6.3 Un ciclo de potencia reversible recibe energía Q_1 y Q_2 de dos focos calientes a temperaturas T_1 y T_2, respectivamente, y descarga energía Q_3 a un foco frío a temperatura T_3.

(a) Obtenga una expresión para el rendimiento térmico en función de los cocientes T_1/T_3, T_2/T_3 y $q = Q_2/Q_1$.

(b) Discuta los resultados del apartado anterior para estos límites: $\lim q \to 0$, $\lim q \to \infty$, $\lim T_1 \to \infty$.

6.4 El sistema mostrado esquemáticamente en la Fig. P6.4 desarrolla un ciclo mientras recibe energía $\dot{Q}_0$ del entorno a la temperatura T_0, $\dot{Q}_f$ de una fuente a T_f, y cede energía útil $\dot{Q}_u$ para su consumo a T_u. No existen otras interacciones energéticas. Para $T_f > T_u > T_0$, obténgase una expresión del *máximo* valor teórico de $\dot{Q}_u$ en términos de $\dot{Q}_f$ y de las temperaturas T_f, T_u y T_0.

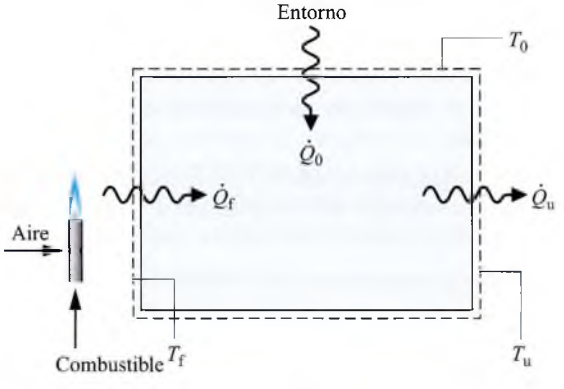


Figura P6.4

6.5 Diga si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos. Si es falso, razone por qué lo cree así.

(a) La variación de entropía de un sistema cerrado es el mismo para todo proceso entre dos estados especificados.

(b) La entropía de un sistema cerrado no puede disminuir.

(c) La entropía de una masa determinada de un gas ideal disminuye en toda compresión isoterma.

(d) Las siguientes propiedades específicas: energía interna, entalpía y entropía, de un gas ideal son función de la temperatura únicamente.

(e) Una de las ecuaciones $T\,ds$ tiene la forma $T\,ds = dh - v\,dp$.

(f) La entropía de una masa determinada de fluido incompresible aumenta en todo proceso en que también aumenta la temperatura.

6.6 Responda si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos. Si la respuesta es falsa, razone por qué lo cree así.

(a) Como corolario del segundo principio de la Termodinámica se tiene que la variación de entropía de un sistema cerrado debe ser positiva o nula.

(b) Cuando a un sistema cerrado se le suministra una cantidad neta de energía por transferencia de calor en un proceso internamente reversible, dicho sistema realiza una producción neta de trabajo necesariamente.

(c) Un proceso que viola el segundo principio también viola el primero.

(d) Un sistema cerrado sólo puede experimentar una disminución de entropía cuando ocurra una transferencia de calor del mismo a su entorno durante el proceso.

(e) Se genera entropía en todo proceso real de un sistema cerrado.

(f) Si no hay variación de entropía entre dos estados de un sistema cerrado, entonces el proceso es necesariamente adiabático e internamente reversible.

(g) La energía de un sistema aislado permanece constante mientras que la entropía solamente puede disminuir.

Cálculo de entropías

6.7 Determine la entropía específica de los siguientes sistemas.

(a) Agua, $p = 2{,}5$ MPa, $T = 400°C$.

(b) Agua, $p = 2{,}5$ MPa, $T = 200°C$.

(c) Agua, $p = 2{,}5$ MPa, $u = 1500$ kJ/kg.

(d) Aire, $p = 100$ kPa, $T = 20°C$.

(e) Monóxido de carbono, $T = 300$ K, $v = 1{,}1$ m^3/kg.

6.8 Un kilogramo de oxígeno (O_2) desarrolla un proceso desde 300 K y 2 bar hasta 1500 K y 1,5 bar. Calcule la variación de entropía específica, en kJ/kg·K, utilizando:

(a) La Ec. 6.19 con $\bar{c}_p$ (T) de la Tabla A–21.

(b) La Ec. 6.21b con $\bar{s}^o$ de la Tabla A–23.

(c) La Ec. 6.23 con c_p a 900 K de la Tabla A–20.

(d) Un programa de ordenador con cálculo de propiedades.

6.9 Una cantidad de aire desarrolla un ciclo termodinámico formado por los tres procesos siguientes:

Proceso 1–2: calentamiento a volumen constante desde $p_1 = 0{,}1$ MPa, $T_1 = 15°C$, $V_1 = 0{,}02$ m^3 hasta $p_2 = 0{,}42$ MPa.

Proceso 2–3: enfriamiento a presión constante.

Proceso 3–1: calentamiento isotérmico hasta el estado inicial.

Empleando el modelo de gas ideal con $c_p = 1$ kJ/kg·K, evalúense las variaciones de entropía en los distintos procesos. Represente el ciclo en un diagrama P–v.

6.10 Una determinada cantidad de agua líquida desarrolla un proceso desde 80°C y 7,5 MPa hasta líquido saturado a 40°C. Determine la variación de entropía específica, en kJ/kg·K, utilizando:

(a) Las Tablas A–2 y A–5.

(b) Datos del líquido saturado de la Tabla A–2, solamente.

(c) El modelo de líquido incompresible con un calor específico constante tomado de la Tabla A–19.

(d) Un programa de ordenador que calcule propiedades.

6.11 Una masa de aire que inicialmente ocupa 1 m^3 a 1,5 bar y 20°C sufre un proceso de compresión internamente reversible según una trayectoria politrópica $pV^n = \text{cte}$. hasta un estado final donde la presión es 6 bar y la temperatura es 120°C. Determine:

(a) El valor de n.

(b) El calor y el trabajo intercambiados por el aire, en kJ.

(c) La variación de entropía del aire, en kJ/K.

6.12 Gas metano (CH_4) entra en un compresor a 298 K, 1 bar y sale a 2 bar y temperatura T. Empleando el modelo de gas ideal, determine T en K, si la entropía permanece constante a lo largo del proceso de compresión.

6.13 Una masa de aire desarrolla un ciclo de potencia de Carnot. Al comienzo de la expansión isoterma la temperatura es 300°C y la presión es 10 bar. Al comienzo de la compresión isoterma la temperatura es 100°C y la presión es 0,1 bar. Empleando el modelo de gas ideal, determínese:

(a) Las presiones al final de los procesos de expansión y compresión isoterma, en bar.

(b) El calor absorbido, el calor cedido y el trabajo neto desarrollado por ciclo, en kJ por kg de aire.

(c) El rendimiento térmico.

6.14 Una masa de aire desarrolla un ciclo termodinámico que consta de los siguientes procesos reversibles:

Proceso 1–2: compresión isoterma desde $p_1 = 1$ bar hasta $p_2 = 4{,}75$ bar.

Proceso 2–3: expansión a presión constante hasta $T_3 = 390$ K.

Proceso 3–1: expansión adiabática hasta el estado inicial.

Empleando el modelo de gas ideal.

(a) Represéntese el ciclo en los diagramas p–v y T–s.

(b) Si el ciclo es de potencia, calcúlese su rendimiento térmico. Si el ciclo es de refrigeración, calcúlese su coeficiente de operación.

Balance de entropía en sistemas cerrados

6.15 Un sistema cerrado realiza un proceso en el que produce 5 kJ de trabajo e intercambia calor Q con un solo foco a temperatura T_f. Determínese para cada uno de los casos siguientes, si la variación de entropía del sistema es positivo, negativo, nulo o indeterminado.

(a) Proceso internamente reversible, $Q = +10$ kJ.

(b) Proceso internamente reversible, $Q = 0$.

(c) Proceso internamente reversible, $Q = -10$ kJ.

(d) Proceso internamente irreversible, $Q = +10$ kJ.

(e) Proceso internamente irreversible. $Q = 0$.

(f) Proceso internamente irreversible. $Q = -10$ kJ.

6.16 Para cada uno de los siguientes procesos, indique si la variación de entropía del sistema cerrado es positivo, nulo o indeterminado.

(a) 2 kg de agua, proceso adiabático.

(b) 1 lb de nitrógeno, proceso internamente reversible.

(c) 3 kg de R134a, proceso adiabático de agitación con una rueda de paletas.

(d) 1 lb de dióxido de carbono, proceso isotermo.

(e) 2 lb de oxígeno (gas ideal), proceso con disminución de temperatura a presión constante.

(f) 1 kg de argón (gas ideal), proceso de compresión isotermo.

6.17 Una masa determinada de agua m, inicialmente en estado de líquido saturado, se lleva al estado de vapor saturado en un proceso a presión y temperatura constante.

(a) Obtenga expresiones para el trabajo y el calor en términos de la masa m y de propiedades que puedan obtenerse directamente en las *tablas de vapor*.

(b) Demuestre que este proceso es internamente reversible.

6.18 Considere que un sistema cerrado y su entorno forman en conjunto un sistema aislado. Diga si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos. Si es falso, razone por qué lo cree así.

(a) No está permitido ningún proceso en el cual aumenten tanto la entropía del sistema como la del entorno.

(b) Durante un proceso, la entropía del sistema puede disminuir, mientras la entropía del entorno aumenta, y viceversa.

(c) No está permitido ningún proceso en el cual las entropías, tanto del sistema como del entorno, permanezcan constantes.

(d) Puede ocurrir un proceso en el cual disminuya la entropía del sistema y también la entropía del entorno.

6.19 Un dispositivo cilindro–pistón contiene inicialmente 0,04 m^3 de agua a 1 MPa y 320°C. El agua se expande adiabáticamente hasta una presión final de 0,15 MPa. Determine cuál es el máximo trabajo teórico que puede desarrollar el agua en dicha expansión.

6.20 Se comprime aire desde un estado en que la presión es 1 bar y la temperatura es 27°C hasta otro estado en que la presión es 5 bar y la temperatura es 177°C. ¿Puede ser adiabático? Si lo es, determine el trabajo específico. Si no, determine en qué sentido se desarrolla la transferencia de calor.

6.21 Con una rueda de paletas que gira a 100 rpm se agitan 0,1 kg de agua, inicialmente a 3 bar y 200°C, contenidos en un recipiente cerrado. En el proceso se produce una transferencia de calor con el entorno a través de una pared delgada. Durante el proceso se mide el trabajo neto en −17,5 kJ.

Al final del mismo el agua se encuentra a 15 bar y 210°C. Las variaciones de energía cinética y potencial pueden considerarse despreciables. Determine si la medida del trabajo intercambiado puede haber sido correcta.

6.22 Una libra de aire se comprime adiabáticamente desde 40°F y 1 atm hasta 5 atm. La compresión requiere un 20% más de trabajo que la necesaria para el proceso reversible entre los mismos estados inicial y final. Determine para el aire:

(a) El trabajo consumido, en kJ.

(b) La entropía generada, en kJ/K.

6.23 Una resistencia eléctrica de 30 ohmios térmicamente aislada recibe una corriente de 6 amperios durante 3 segundos. La masa de la resistencia es 0,1 lb, su calor específico es 0,2 Btu/lb·R, y su temperatura inicial es 70°F. Tomando la resistencia eléctrica como sistema, determine:

(a) La temperatura final, en °C.

(b) La entropía generada, en kJ/K.

6.24 Un sistema aislado de masa total m se forma al mezclar dos masas iguales del mismo líquido inicialmente a temperaturas T_1 y T_2. Finalmente, el sistema alcanza el equilibrio. Considerando al líquido como incompresible de calor específico c:

(a) Demuestre que la entropía generada es

$$\sigma = mc \ln\left[\frac{T_1 + T_2}{2(T_1 T_2)^{1/2}}\right]$$

(b) Demuestre que σ debe ser positiva.

6.25 Dos depósitos rígidos y adiabáticos están conectados por medio de una válvula. Inicialmente un depósito contiene 0,5 kg de aire a 80°C y 1 atm, y el otro 1 kg de aire a 50°C y 2 atm. Al abrirse la válvula las dos masas de aire se mezclan, alcanzándose finalmente el equilibrio. Empleando el modelo de gas ideal, determine:

(a) La temperatura final, en °C.

(b) La presión final, en atm.

(c) La cantidad de entropía generada, en kJ/K.

6.26 Un motor eléctrico que opera en estado estacionario consume 10 amperios con un voltaje de 220 V. El eje gira a 1000 rpm con un par de 16 N·m aplicado a una carga externa. La velocidad de transferencia de calor del motor a su entorno está relacionada con la temperatura superficial T_s y la temperatura ambiente T_0 por: $\dot{Q} = hA\,(T_s - T_0)$, donde h = 100 W/m²·K, A = 0,195 m², y T_0 = 293 K. Los intercambios de energía son positivos en el sentido indicado por las flechas de la Fig. P6.26.

(a) Determine la temperatura T_s, en K.

(b) Considerando el motor como sistema, calcule la generación de entropía, en kW/K.

(c) Si la frontera del sistema se localiza de modo que contenga una parte del entorno inmediato tal que la transferencia de calor se desarrolle a T_0, determine la producción de entropía, en kW/K, para el sistema ampliado.

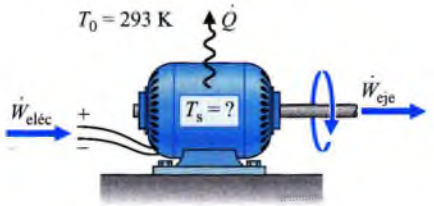


Figura P6.26

6.27 Un calentador eléctrico de agua con 100 l de capacidad, emplea una resistencia eléctrica para calentar el agua desde 16 hasta 60°C. La superficie externa de la resistencia permanece a una temperatura media de 97°C. Considere que no hay pérdidas de calor al exterior y que los estados de depósito y resistencia no cambian. Si se utiliza el modelo de líquido incompresible para el agua, determine la entropía generada, en kJ/K para

(a) El agua como sistema.

(b) El conjunto del calentador incluida la resistencia.

(c) Compare los resultados anteriores y analice las diferencias.

6.28 Un depósito rígido y adiabático está dividido en dos compartimientos por un pistón de paredes diatérmanas capaz de deslizarse sin rozamiento. Inicialmente, un compartimiento contiene 1 m³ de vapor de agua saturado a 4 MPa y el otro 1 m³ de vapor de agua a 20 MPa y 800°C. Se libera el pistón y finalmente se alcanza el equilibrio. Para el agua como sistema, determine la entropía generada, en kJ/K.

6.29 Una barra cilíndrica de cobre de base A y longitud L está térmicamente aislada en su superficie lateral. Un extremo de la barra está en contacto con una pared a temperatura T_C, y el otro extremo con otra pared a temperatura menor T_F. En régimen estacionario la velocidad de cesión de energía de la pared caliente a la fría por conducción de calor a través de la barra es

$$\dot{Q}_C = \frac{\kappa A (T_C - T_F)}{L}$$

donde κ es la conductividad térmica del cobre.

(a) Considerando la barra como sistema, obtenga una expresión para la velocidad de generación de entropía en términos de A, L, T_C, T_F y κ.

(b) Si T_C = 327°C, T_F = 77°C, κ = 0,4 kW/m·K, A = 0,1 m² y L = 1 m, calcule la velocidad de transferencia de calor $\dot{Q}_C$, en kW, y la velocidad de generación de entropía, en kW/K.

6.30 Un sistema desarrolla un ciclo termodinámico recibiendo energía Q_C a temperatura T'_C y descargando Q_F a T'_F. No existen otras transferencias de calor.

(a) Muestre que el trabajo neto por ciclo es

$$W_{ciclo} = Q_C\left(1 - \frac{T'_F}{T'_C}\right) - T'_C\,\sigma$$

donde σ es la entropía generada por ciclo a causa de las irreversibilidades.

(b) Si Q_C y Q_F se intercambian con focos a temperaturas T_C y T_F, respectivamente, ¿cuál es la relación entre T'_C y T_C y entre T'_F y T_F?

(c) Obtenga una expresión para W_{ciclo} para (i) inexistencia de irreversibilidades internas, (ii) inexistencia de irreversibilidades.

6.31 Un sistema desarrolla un ciclo termodinámico recibiendo energía por transferencia de calor de un cuerpo incompresible de masa m y calor específico c inicialmente a temperatura T_C. El sistema que desarrolla el ciclo cede energía por transferencia de calor a otro cuerpo incompresible de masa m y calor específico c inicialmente a temperatura T_F. El sistema produce trabajo ciclo por ciclo hasta que llega a igualarse la temperatura de los dos cuerpos. Demuestre que la máxima cantidad de trabajo que puede obtenerse es de

$$W_{máx} = mc\,T_C + T_F - 2(T_C T_F)^{1/2}$$

A partir de este resultado puede deducirse que el trabajo mínimo necesario para que un ciclo frigorífico lleve ambos cuerpos desde la misma temperatura inicial a las temperaturas finales T_C y T_F (con $T_C > T_F$) viene dado por

$$W_{mín} = mc\,[2(T_C T_F)^{1/2} - T_C - T_F]$$

Demuéstrelo.

Balance de entropía en volumen de control

6.32 Un gas fluye a través de un volumen de control que opera en estado estacionario. Durante el proceso tiene lugar una transferencia de calor en un lugar de la superficie del volumen de control donde la temperatura es T_s. Determine, para cada uno de los siguientes casos, si la entropía específica del gas a la salida es mayor, igual o menor que su entropía específica a la entrada.

(a) Proceso internamente reversible, $\dot{Q}_{vc} > 0$

(b) Proceso internamente reversible, $\dot{Q}_{vc} < 0$

(c) Proceso internamente reversible, $\dot{Q}_{vc} = 0$

(d) Proceso internamente irreversible, $\dot{Q}_{vc} = 0$

(e) Proceso internamente irreversible, $\dot{Q}_{vc} > 0$

(f) Proceso internamente irreversible, $\dot{Q}_{vc} < 0$

6.33 Un flujo de gas metano (CH_4) entra a 0,7 bar y 280 K en un compresor que opera en estado estacionario, saliendo del mismo a 3,4 bar y 380 K. Empleando el modelo de gas ideal, determine la variación de entropía específica que sufre el metano a su paso por el compresor. ¿Es posible que este compresor esté funcionando adiabáticamente?

6.34 Un flujo de aire que circula por un conducto horizontal adiabático es objeto de medición en una práctica de laboratorio. Un grupo de estudiantes ha anotado los valores medidos de presión, temperatura y velocidad en dos puntos del conducto:

(a) p = 0,95 bar, t = 67°C, C = 75 m/s

(b) p = 0,80 bar, t = 22°C, C = 310 m/s.

Sin embargo no han anotado la dirección del flujo. Utilizando los datos, ¿podría establecerse con certidumbre cuál era dicha dirección?

6.35 Un inventor afirma que ha desarrollado un dispositivo que sin ningún consumo de trabajo o calor es capaz de producir, en régimen estacionario, dos flujos de aire, uno caliente y otro frío, a partir de un solo flujo a temperatura intermedia. Dicho dispositivo opera tal como muestra la Fig. P6.35. Evalúe lo afirmado por el inventor suponiendo despreciables las variaciones de energía cinética y potencial.

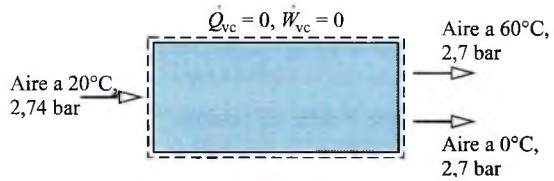


Figura P6.35

6.36 Un flujo de R134a entra a una válvula como líquido saturado a 7 bar y se estrangula, en régimen estacionario, hasta 1 bar. Determine la producción de entropía por unidad de masa, en kJ/kg·K. Si se reemplazara la válvula por una turbina adiabática, ¿cuál sería la máxima producción de trabajo que ésta podría desarrollar, en kJ/kg?

6.37 Un flujo de aire entra a un difusor adiabático que opera en régimen estacionario a 1 bar, –3°C y 260 m/s, abandonando el mismo con una velocidad de 130 m/s. Con el modelo de gas ideal para el aire y suponiendo que no hay variaciones de energía potencial, determine:

(a) La temperatura del aire a la salida, en °C.

(b) La máxima presión alcanzable a la salida, en bar.

6.38 Una cámara de mezcla, que opera en situación estacionaria, recibe dos corrientes de líquido de la misma sustancia con temperaturas T_1 y T_2 y flujos másicos $\dot{m}_1$ y $\dot{m}_2$ respectivamente. A la salida se tiene una sola corriente con T_3 y

$\dot{m}_3$. Utilizando el modelo de fluido incompresible con calor específico constante c, obtenga expresiones para

(a) T_3 en términos de T_1, T_2 y $\dot{m}_1/\dot{m}_3$

(b) $\dot{\sigma}/\dot{m}_3$ en términos de c, T_1/T_2 y $\dot{m}_1/\dot{m}_3$

(c) Para valores predefinidos de c y T_1/T_2, determínese el valor de $\dot{m}_1/\dot{m}_3$ para el cual es máxima la generación de entropía.

6.39 La Fig. P6.39 muestra una central térmica de turbina de gas que opera en régimen estacionario. La turbina de gas consiste en un compresor, un intercambiador de calor y una turbina propiamente dicha. Tanto la turbina como el compresor son adiabáticos y el aire recibe energía por transferencia de calor en el intercambiador a una temperatura media de 488°C. Determine, a partir de los datos de la figura y despreciando las variaciones de energía cinética y potencial, el máximo valor teórico para el trabajo *neto* que puede producir la central, en MW, siendo el flujo de aire entrante de 3,9 kg/s.

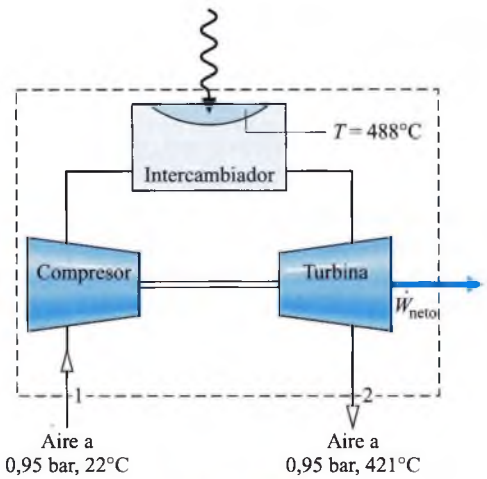


Figura P6.39

6.40 La Fig. P6.40 muestra una resistencia eléctrica de 30 ohmios localizada en el interior de un conducto de aire bien aislado. En régimen estacionario, pasa por la resistencia una corriente eléctrica de 15 amperios, manteniéndose su temperatura constante a 127°C. El aire entra al conducto con 1 atm de presión y una temperatura de 15°C, abandonando el mismo a 25°C y una presión ligeramente inferior. Despreciando la variación de energía cinética para el aire.

(a) Determine el flujo de entropía generada, en kW/K, considerando la resistencia como sistema.

(b) Para un volumen de control que contenga el aire presente en el conducto y la resistencia, calcúlese el flujo másico de aire, en kg/s y el flujo de entropía generada, en kW/K.

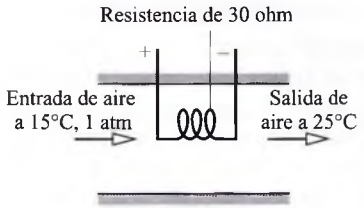


Figura P6.40

¿Por qué difieren los resultados anteriores?

6.41 Un flujo de R134a entra a un intercambiador a contracorriente a −20°C y con un título del 35%, abandonando el mismo como vapor saturado a -20°C. La otra corriente del intercambiador es un flujo másico de 4 kg/s de aire que se enfría desde 300 hasta 285 K sin pérdida significativa de presión. Calcúlese, para el funcionamiento estacionario, el flujo de entropía generada en el interior del intercambiador.

6.42 Un flujo de vapor de agua a 0,7 MPa y 355°C entra a un calentador abierto de agua de alimentación que opera en estado estacionario. También entra al intercambiador un flujo de agua a 0,7 MPa y 35°C. En el intercambiador se produce la mezcla de ambas corrientes y sale del mismo un único flujo de líquido saturado a 0,7 MPa. Determine:

(a) La relación entre los flujos másicos de las corrientes de entrada.

(b) La generación de entropía por kg de líquido saturado a la salida.

6.43 La Fig. 6.43 muestra un dispositivo diseñado para proporcionar trabajo mediante la energía suministrada por transferencia de calor tomado de un proceso industrial a alta temperatura que se utiliza para producir vapor. En la figura se recogen los datos del proceso estacionario. Todas las superficies están bien aisladas, excepto la que recibe el flujo de calor, de 4,21 kW, que está a 527°C. Si se desprecian las variaciones en energía cinética y potencial, calcule la máxima potencia teórica que se puede obtener, en kW.

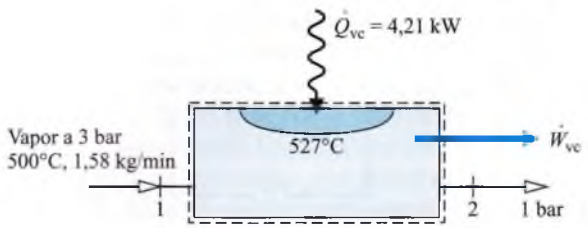


Figura P6.43

Procesos isoentrópicos/rendimientos

6.44 Un depósito contiene aire comprimido a 30 atm y 540°F. Este aire se utiliza para accionar una pequeña turbina empleada para los arranques de emergencia de un motor térmico. Para conseguir el efecto deseado la turbina debe producir al menos 100 Btu de trabajo. Durante la operación de arranque se permitirá que el aire fluya a través de la turbina y se descargue a la atmósfera, hasta que la presión del aire en el depósito disminuya a 3 atm. Determine el volumen *mínimo* de la botella, en m^3, que puede ser suficiente para los propósitos planteados, suponiendo que no hay irreversibilidades internas ni variaciones de energía cinética potenical y que la presión atmosférica es 1 atm.

6.45 Un flujo másico de aire de 18 kg/s entra a una turbina de 3600 kW a una temperatura de 800°C, 3 bar, y una velocidad de 100 m/s. El aire se expande adiabáticamente a través de la turbina y abandona la misma con una velocidad de 150 m/s. Después entra a un difusor donde se desacelera isoentrópicamente hasta 10 m/s. Si la salida del difusor da a la atmósfera a presión de 1 atm y el aire se comporta como gas ideal,

(a) calcule la presión y la temperatura del aire a la salida de la turbina en bar y °C, respectivamente;

(b) calcule el flujo de entropía generada en la turbina, en kW/K;

(c) represente el proceso en un diagrama *T–s*.

6.46 Un flujo de vapor de agua de 7 kg/s entra a 3 MPa y 500°C en una turbina adiabática que opera en situación estacionaria. A la salida la presión del vapor es 0,3 MPa. Despreciando las variaciones de energía cinética y potencial,

(a) determine la máxima potencia teórica que podría desarrollar la turbina, en kW, y la correspondiente temperatura de salida para el vapor, en °C;

(b) si el vapor de agua abandona la turbina a 240°C, determine el rendimiento isoentrópico.

6.47 La Fig. P6.47 muestra una válvula de estrangulación que opera en paralelo con una turbina cuyo rendimiento isoentrópico es del 90%. Si los equipos funcionan simultáneamente en estado estacionario con los valores mostrados en la figura, calcule el flujo másico de vapor que atraviesa la válvula y la potencia desarrollada por la turbina. Localice los estados sobre un diagrama de Mollier.

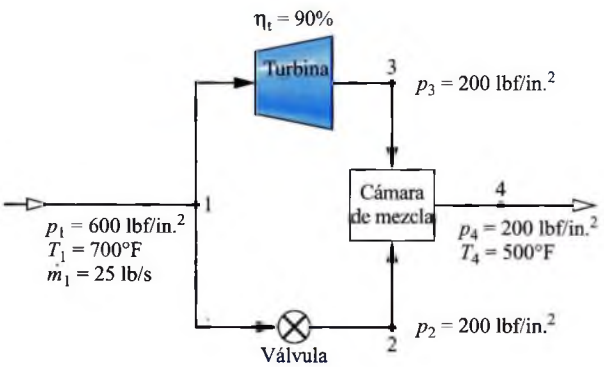


Figura P6.47

6.48 Un flujo de argón entra a una tobera adiabática a 2,77 bar, 1300 K y 10 m/s y sale de ella a 1 bar y 645 m/s. Para la operación en estado estacionario, determine:

(a) La temperatura de salida, en K.

(b) El rendimiento isoentrópico de la tobera.

(c) La entropía específica generada, en kJ/K · kg.

6.49 En una turbina de gas que opera en situación estacionaria, un flujo de 5 kg/s de aire entra al compresor a 0,95 bar y 22°C y sale a 5,7 bar. El aire pasa después por un intercambiador de calor calentándose a presión constante hasta 1100 K. Finalmente, el aire se expande en la turbina hasta la presión atmosférica (0,95 bar). Si el compresor y la turbina son adiabáticos y pueden despreciarse las variaciones de energía cinética y potencial en todos los equipos, calcule el trabajo *neto* producido por la planta, en kW, si:

(a) El compresor y la turbina operan sin irreversibilidades internas.

(b) El compresor y la turbina tienen rendimientos isoentrópicos del 82 y 85%, respectivamente.

6.50 Una turbina opera en estado estacionario con aire que entra a 6 bar y 1100 K y se expande isoentrópicamente hasta un estado con $T = 700$ K. Utilice el modelo de gas ideal, considerando despreciables las variaciones de energía cinética y potencial, para calcular la presión a la salida, en bar, y el trabajo en kJ por kg de flujo de aire, usando

(a) datos de la Tabla A-22,

(b) un programa de ordenador con cálculo de propiedades,

(c) valores para la relación de calores específicos, tomados de la Tabla A-20 para $T = 900$ K,

(d) un valor cte. de dicha relación tomada de la Tabla A-20 para $T = 300$ K.

6.51 En un compresor que opera en estado estacionario entra Refrigerante 134a como vapor saturado a –4°C sale a una presión de 14 bar. El rendimiento isoentrópico del compresor es del 75%. Las pérdidas de calor al ambiente pueden ignorarse así como los efectos de las energías cinética y potencial. Determine:

(a) la temperatura a la salida, en °C,

(b) el trabajo suministrado, en kJ por kg de flujo de refrigerante.

6.52 En un compresor aislado que opera en estado estacionario entra aire a 1,05 bar y 23°C con un flujo másico de 1,8 kg/s y sale de él a 2,9 bar. Los efectos de energía cinética y potencial son despreciables.

(a) Determine el mínimo trabajo que necesita el compresor, en kW, y la correspondiente temperatura a la salida, en °C.

(b) Si la temperatura a la salida es 147°C, determine el trabajo necesario, en kW, y el rendimiento isoentrópico del compresor.

Procesos de flujo internamente reversibles y sus aplicaciones

6.53 A un compresor que opera en situación estacionaria entra aire a 17°C y 1 bar, siendo comprimido hasta 5 bar. Si no varía apreciablemente la energía cinética y potencial del aire y no existen irreversibilidades internas, calcule el trabajo y el calor, ambos en kJ/kg de aire, en los siguientes casos:

(a) Compresión isoterma.

(b) Compresión politrópica con $n = 1{,}3$.

(c) Compresión adiabática.

Represente los procesos en diagramas *P-v* y *T-s* y relacione áreas en dichos diagramas con el trabajo y el calor transferido en cada caso. Analizando las gráficas anteriores, compare los valores del trabajo y el calor transferidos, así como las temperaturas finales.

6.54 El agua contenida en una presa entra al conducto de alimentación a una presión de 1,05 bar y una velocidad de 1 m/s, fluye a través de la turbina hidráulica, y sale en un punto situado 120 m por debajo del punto de entrada a 1 bar, 15°C y 12 m/s. El diámetro de la tubería de salida es de 2 m y la aceleración local de la gravedad es 9,8 m/s^2. Calcule la máxima potencia que podría producir la turbina en situación estacionaria.

6.55 Compare el trabajo requerido para comprimir *agua líquida* y *vapor de agua* saturados a 0,1 MPa hasta 3 MPa. Supóngase que la bomba para el agua y el compresor, para el vapor, funcionan en estado estacionario, son equipos adiabáticos y operan sin irreversibilidades internas.

6.56 La Fig. 6.56 muestra tres equipos que están operando en estado estacionario: una bomba, una caldera y una turbina. La turbina proporciona la potencia que necesita la bomba y además proporciona trabajo para otros equipos. Si la bomba y la turbina operan de manera adiabática y son despreciables las variaciones de energía cinética y potencial, determine, en kJ/kg de vapor que circula:

(a) el trabajo que consume la bomba,

(b) el trabajo *neto* que suministra la turbina,

(c) la transferencia de calor en la caldera

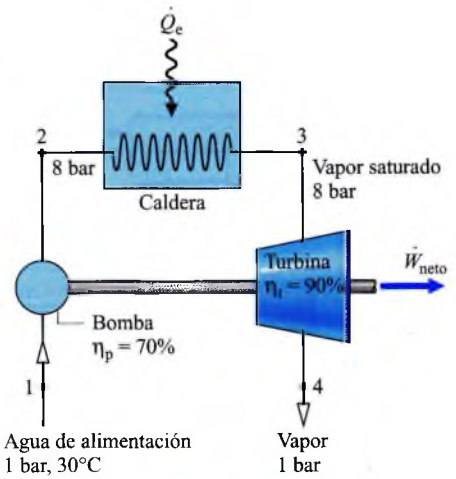


Figura P6.56

Problemas de diseño y de final abierto

6.1D Los sistemas de almacenamiento por volante de inercia pueden *cargarse* utilizando energía eléctrica barata en horas valle o períodos de baja demanda (entre medianoche y el amanecer) y descargarse produciendo energía eléctrica en horas punta, cuando la electricidad es más cara. Desarróllese un diseño preliminar (configuración, tamaño, materiales) de un sistema de este tipo capaz de almacenar 125 kWh de energía durante la noche. ¿Cuáles son las ventajas y desventajas del almacenamiento con volante de inercia frente a sistemas de almacenamiento con baterías eléctricas? Compruebe si la compañía eléctrica local ofrece tarifas reducidas en horas valle para algunos tipos de consumo.

6.2D El diseño preliminar de un sistema de energía solar para producir agua caliente y electricidad se muestra en la Fig. P6.2D. Un estanque de agua poco profundo localizado en una cota baja recibe energía solar a través de una cubierta plástica que lo recubre. El aire atmosférico entra al sistema, tal como muestra la figura, siendo primero calentado y humidificado, y luego sube por la chimenea a causa de la fuerza ascensional hasta una localización elevada donde cerca del 50% de la humedad que acompaña al aire condensa. La electricidad generada por la planta se almacena en una batería y el agua condensada en un depósito. Se dispone de agua de refrigeración a 16°C en un depósito ele-

vado. La velocidad de evaporación del agua en el estanque es de 4,5 kg por día y m^2 de superficie colectora. Estimar la superficie colectora requerida, en m^2, y la cantidad de electricidad producida, en kWh, para un estanque de 4000 litros de capacidad. ¿Recomendaría el desarrollo de un sistema de este tipo?

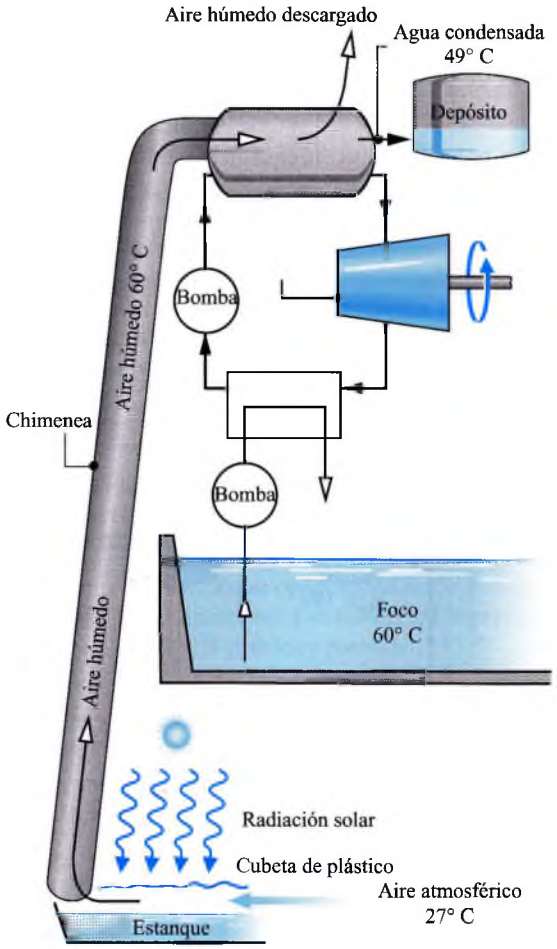


Figura P6.2D

6.3D La Fig. P6.3D muestra una propuesta de central eléctrica accionada por energía solar. Las células solares fotovoltaicas pueden producir corriente eléctrica continua para alimentar un reactor electrolítico que convierte agua en oxígeno e hidrógeno. Estos gases se conducen posteriormente al quemador de una cámara de combustión refrigerada por agua donde reaccionan químicamente para formar vapor de agua a elevada presión y temperatura. El vapor de agua se expande en una turbina que acciona un generador eléctrico. Evalúe críticamente esta propuesta.

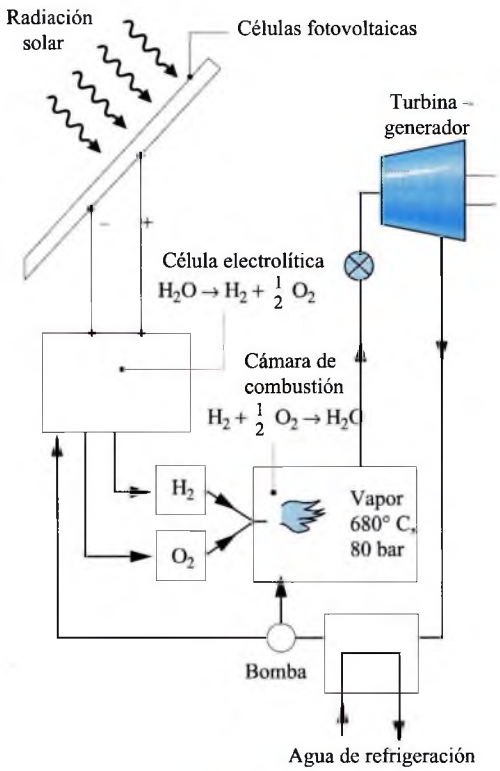


Figura P6.3D

6.4D La Fig. P6.4D muestra una planta de potencia que aprovecha el descenso de temperatura con la profundidad de agua en los océanos. El agua templada de la superficie entra al evaporador con un flujo másico $\dot{m}_s$ a temperatura $T_s = 28°C$ y sale a $T_1 < T_s$. El agua fría obtenida a 600 m de profundidad entra al condensador con un flujo másico $\dot{m}_p$ a temperatura $T_p = 5°C$ y sale a $T_2 > T_p$. Las bombas de agua oceánica y otros

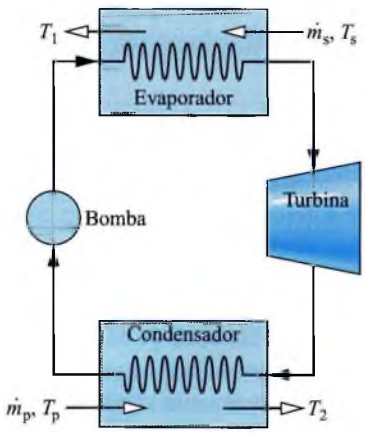


Figura P6.4D

equipos auxiliares consumen un 15% de la energía eléctrica generada, aproximadamente. *Estime* los flujos másicos $\dot{m}_s$ y $\dot{m}_p$, en kg/s, para producir una potencia eléctrica de 125 MW.

6.5D Se produce energía *hidroeléctrica* al fluir el agua represada, que desciende por un canal que alimenta a una turbina hidráulica. Determínese, para una caída de 235 m, la mínima cantidad de agua requerida para producir la energía eléctrica consumida por una vivienda todo eléctrico con superficie habitable de 200 m^2. Estímese la cantidad real de agua necesaria. ¿Cuál sería el coste económico supuesto que el suministro de energía lo realiza la compañía eléctrica? Compare este coste con el de la electricidad producida por la turbina hidráulica y explíquese la diferencia, si la hay.

6.6D Debido a las filtraciones producidas en los últimos 50 años en una terminal de almacenamiento de petróleo, se estima que $14{,}5 \cdot 10^6$ gal de petróleo, naftas y gasolinas yacen sobre un acuífero localizado por debajo de las calles de Brooklyn, New York. Estímese el coste de la energía requerida para bombear este material hasta la superficie. Estudie qué otros costes conllevará el proceso de bombeo. ¿Qué otras consideraciones deberían plantearse con respecto a la eliminación del petróleo una vez extraído?

6.7D Invente un método experimental para determinar el flujo másico de una corriente *bifásica* de líquido y vapor de agua en equilibrio que combine las posibilidades de un medidor de caudal tipo *venturi* y un densitómetro de *rayos gamma*.

6.8D La Fig. P6.8D ilustra como causa típica de irreversibilidad en las plantas de potencia, la necesidad de una *velocidad apropiada* de transferencia de calor con un *tamaño finito* de superficie de intercambio. Para ello, la temperatura T_C' a la cual el sistema que desarrolla el ciclo recibe energía será inferior a la del foco caliente T_C, y la temperatura T_F' a la que el sistema cede energía será mayor que la del foco frío T_F.

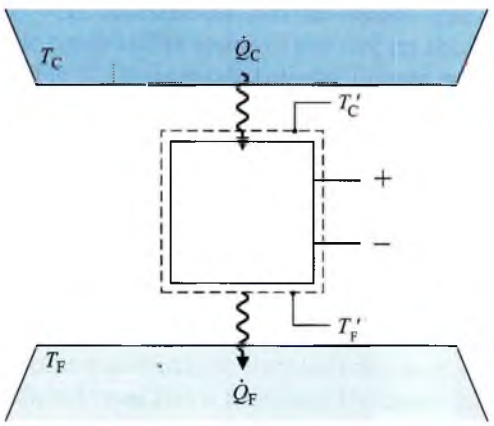


Figura P6.8D

Las velocidades de transferencia de calor indicadas en la figura pueden ser descritas simplemente por

$$\dot{Q}_C = (hA)_C (T_C - T_C')$$
$$\dot{Q}_F = (hA)_F (T_F - T_F')$$

donde h y A denotan, respectivamente, el coeficiente de transferencia de calor y la superficie de intercambio, respectivamente. Si el ciclo se desarrolla sin irreversibilidades *internas*, su rendimiento será de $\eta = 1 - (T_F')/(T_C')$. Esta eficiencia tiene como límite superior $\eta_{máx} = 1 - T_F/T_C$, que corresponde a la inexistencia adicional de irreversibilidades *externas*: cuando $T_C = T_C'$ y $T_F = T_F'$.

(a) Denotando por c el precio de la energía eléctrica por kWh, demuestre que el valor de la electricidad producida por la planta será de

$$€ = \frac{\gamma(\eta_{máx} - \eta)\eta}{1 - \eta}$$

donde

$$\gamma = \frac{c\,T_C}{\dfrac{1}{(hA)_C} + \dfrac{1}{(hA)_F}}$$

(b) Manteniendo fijos todos los parámetros excepto T_F' y T_C', represente el cociente $€/\gamma$ frente a η para $0 \le \eta \le \eta_{máx}$. Determine analíticamente el valor máximo de $€$. ¿Corresponde este máximo a una operación *totalmente reversible*? Discútalo.

(c) Para conseguir los ingresos por venta de energía eléctrica será necesario incurrir en varios tipos de costes. Discuta y analice los más importantes para una central termoeléctrica desde la perspectiva de *toda su vida útil*.

6.9D ¿Cómo se podrían reducir las principales fuentes de irreversibilidad de los equipos de la bombas de calor analizados en el Ejemplo 6.8? Analice cuidadosamente los efectos del cambio en uno de los componentes sobre el resto de los equipos y sobre la bomba de calor como un todo. Considere los efectos económicos de los cambios propuestos. Resuma su trabajo en un informe.

6.10D Considerando el trabajo de economistas teóricos contemporáneos que han utilizado principios de la *Mecánica* tales como la conservación de la energía para explicar el funcionamiento de la economía, N. Georgescu-Roegen y otros economistas han planteado el uso en la economía de principios tomados de la Termodinámica. De acuerdo con esto, la entropía y el segundo principio son importantes conceptos que ayudan a explicar y recomendar acciones no sólo en la explotación de los recursos naturales para la producción agrícola e industrial, sino también en cuanto al impacto sobre el medio ambiente de los residuos de dicha explotación. Escriba un artículo argumentando a favor o en contra de la afirmación de que la Termodinámica es importante en el campo de la economía.

ANÁLISIS EXERGÉTICO

7

Introducción

El ***objetivo de este capítulo*** es introducir el *análisis exergético*, un método que emplea los principios de conservación de la masa y la energía junto con el segundo principio de la Termodinámica para el diseño y análisis de sistemas térmicos. A veces, al análisis exergético también se le llama *análisis de la disponibilidad.*

objetivo del capítulo

La importancia del desarrollo de sistemas térmicos que hagan un uso efectivo de los recursos energéticos no renovables, como petróleo, gas natural y carbón, es evidente. El método del análisis exergético es especialmente adecuado para conseguir un uso más eficiente de los recursos energéticos, pues permite determinar la localización, tipo y magnitud real de su despilfarro y pérdida. Esta información puede utilizarse para diseñar los sistemas térmicos y permite guiar los esfuerzos para reducir las fuentes de ineficiencia en los sistemas existentes y evaluar la economía de los sistemas.

7.1 INTRODUCCIÓN A LA EXERGÍA

La energía se conserva en todo dispositivo o proceso. No puede destruirse. La energía que entra con el combustible, la electricidad, los flujos de materia y otros flujos puede localizarse en los productos y subproductos. Sin embargo, como se verá en la siguiente discusión, la idea de la conservación de la energía por sí sola es inadecuada para aclarar algunos aspectos relevantes de la utilización de los recursos energéticos.

La Fig. 7.1*a* muestra un sistema aislado que consiste inicialmente en un pequeño depósito de combustible rodeado por aire en abundancia. Supóngase que el combustible se quema (Fig. 7.1*b*) de modo que finalmente queda una mezcla ligeramente caliente de productos de la combustión y aire, tal como muestra la Fig. 7.1*c*. Aunque la *cantidad* total de energía asociada al sistema permanezca inalterada, la combinación inicial combustible–aire tendría un mayor valor económico y sería intrínsecamente mucho más útil que la mezcla final templada. Por ejemplo, el combustible podría ser consumido por algún dispositivo para generar energía eléctrica o producir vapor sobrecalentado, mientras que la envergadura de los posibles usos de los productos de combustión ligeramente calientes es mucho más limitada. Debemos concluir por tanto que el sistema tenía una mayor *utilidad potencial* al principio del proceso que al final del mismo. Como el producto de este proceso no ha sido otro que la mezcla templada de gases, está claro que dicha utilidad potencial se ha desperdiciado casi en su totalidad. De modo más preciso, la utilidad potencial ha sido *destruida* a causa de la naturaleza irreversible del proceso. Anticipando los resultados principales de este capítulo, el concepto de *utilidad potencial* tal como aparece en la discusión

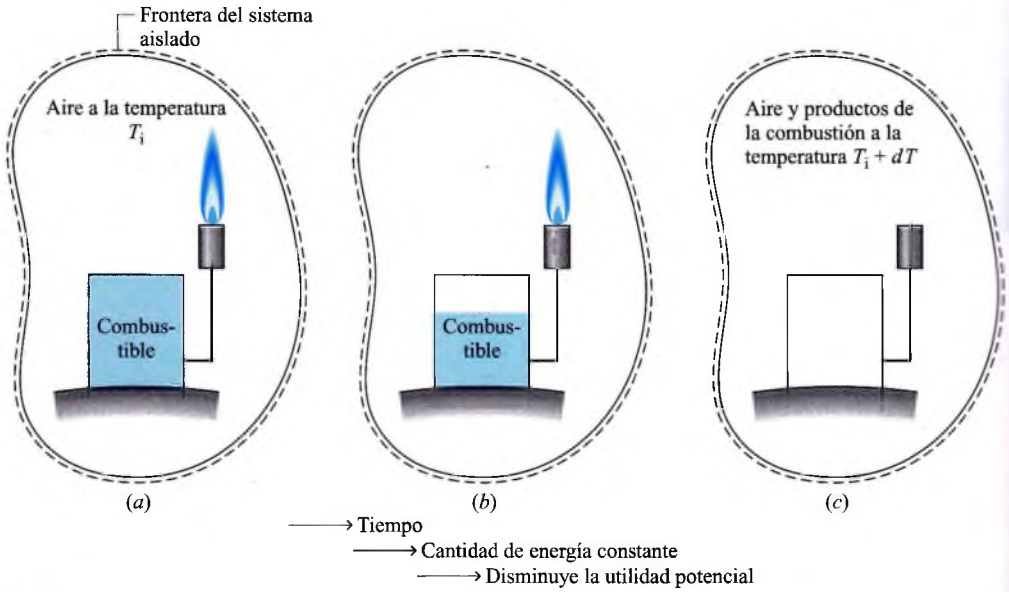


Figura 7.1 Ilustración empleada para introducir el concepto de exergía.

precedente puede sustituirse por *exergía*. Este ejemplo nos muestra que, al contrario que la energía, la exergía no se conserva.

En la discusión subsiguiente se verá que la exergía no sólo puede destruirse a causa de las irreversibilidades, sino que también puede transferirse a o desde un sistema, como en las pérdidas que acompañan a las transferencias de calor al entorno. El uso eficiente de los recursos energéticos se conseguirá reduciendo tanto como sea posible la destrucción y/o las pérdidas de exergía en los sistemas. Un objetivo del análisis exergético es localizar e identificar las causas de la destrucción y/o la pérdida de exergía, así como cuantificar su magnitud. Esto nos permitirá centrar la atención en aquellos aspectos de la operación del sistema analizado que ofrecen mayores oportunidades de mejora.

7.2 DEFINICIÓN DE EXERGÍA

Los fundamentos del concepto de exergía se han presentado en el Cap. 5 al introducir el segundo principio. La conclusión principal de la Sec. 5.1 era que existe oportunidad de producir trabajo siempre que dos sistemas con distintos estados se pongan en contacto. pues en principio puede desarrollarse trabajo al permitir que los sistemas alcancen el equilibrio. Cuando uno de los dos sistemas es un sistema ideal llamado ***ambiente de referencia para la exergía*** o, simplemente, *ambiente* y el otro es algún sistema de nuestro interés, la ***exergía*** es el *máximo trabajo teórico* que puede obtenerse de su interacción mutua hasta alcanzar el equilibrio.

ambiente de referencia para la exergía

exergía

Sin embargo, la definición de exergía no estará completa hasta que definamos el ambiente de referencia y mostremos cómo pueden determinarse los valores numéricos de esta propiedad. Ambas tareas están íntimamente relacionadas ya que el valor numérico de la exergía depende tanto del estado del sistema de nuestro interés como de la definición del ambiente.

7.2.1 AMBIENTE DE REFERENCIA PARA LA EXERGÍA

Todo sistema, sea un componente de un sistema mayor como lo es una turbina de vapor en una central térmica, sea un sistema complejo (la central térmica) en sí mismo, funciona interactuando con entornos de alguna clase. Resulta importante distinguir entre el ambiente usado para calcular la exergía y el entorno del sistema. Estrictamente hablando, el término *entorno* se utiliza en este libro para referirse a *todo aquello* no incluido en el sistema. Sin embargo, cuando se considera el concepto de exergía, distinguimos entre el entorno *inmediato*, en el que las propiedades intensivas pueden variar durante las interacciones con el sistema, y una mayor extensión del entorno a una distancia tal que las propiedades intensivas no se modifican por ningún proceso que afecte al sistema y al entorno inmediato. El término *ambiente* identifica esa mayor extensión del entorno.

Por ejemplo... la Fig. 7.2 muestra la diferencia entre un sistema consistente en una central eléctrica, su entorno inmediato y el ambiente. En este caso, el ambiente incluye porciones de la atmósfera y del río a una cierta distancia de la central, de forma que las interacciones entre la central y su entorno inmediato no afectan a la temperatura, presión u otras propiedades intensivas del ambiente.

El término *ambiente* se aplica a alguna *porción* del entorno en la cual las propiedades intensivas de cada una de sus fases son uniformes y no cambian significativamente como resultado de cualquier proceso que se considere. El ambiente se define como libre de irreversibilidades. Todas las irreversibilidades significativas estarán localizadas en el interior del sistema o en su entorno inmediato. Las irreversibilidades internas son aquellas que se producen dentro del sistema. Las irreversibilidades externas se producen en su entorno inmediato. El ambiente y el entorno inmediato de una central térmica se muestran en la Fig. 7.2. ▲

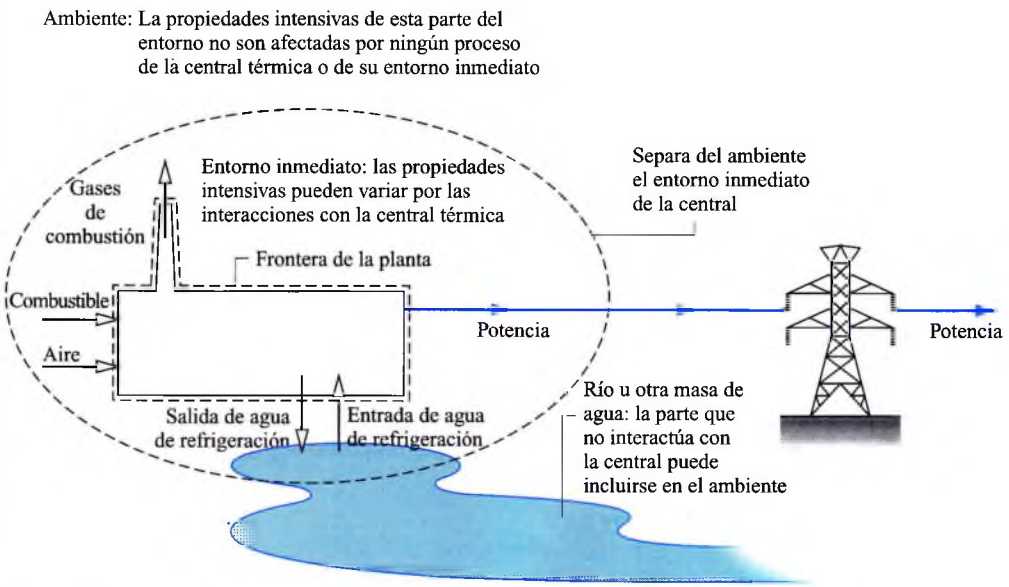


Figura 7.2 Esquema de una central térmica con ciclo de vapor y su entorno.

MODELO PARA EL AMBIENTE

El mundo físico es complicado, y la inclusión de cada detalle en nuestro análisis no resulta práctico. Por ello, al describir el ambiente se realizan simplificaciones para concretar un modelo. La validez y utilidad de los análisis que emplean cualquier modelo quedan, por supuesto, restringidas por las idealizaciones realizadas en su formulación. En este libro el ambiente se define como un sistema simple compresible cuyas dimensiones son *enormes* y que se mantiene siempre a presión, p_0, y temperatura, T_0, *uniformes*. De acuerdo con la idea de que el ambiente tiene mucho que ver con el mundo físico real, los valores de p_0 y T_0 utilizados para un análisis particular se seleccionarán a partir de las condiciones ambientales típicas, como son 1 atm y 25°C. Aunque sus propiedades intensivas no cambian, las propiedades extensivas del ambiente pueden modificarse como resultado de la interacción con otros sistemas. Las variaciones en las propiedades extensivas, energía interna U_a, entropía S_a y volumen V_a del ambiente están relacionadas a través de la primera ecuación $T\,dS$, Ec. 6.10. Como T_0 y p_0 son constantes, ésta adoptará la forma

$$\Delta U_a = T_0\,\Delta S_a - p_0\,\Delta V_a \tag{7.1}$$

En este capítulo las energías cinética y potencial se evalúan con relación al ambiente, para el cual se considera, por definición, que todas sus partes se encuentran en reposo con respecto a cualquier otra. De acuerdo con esto, y como indica la ecuación anterior, una variación en la energía del ambiente solamente puede ser una variación de su energía interna. La Ec. 7.1 se empleará más adelante para deducir una expresión que nos permita calcular la exergía. En el Cap. 13 el concepto de ambiente se ampliará para permitir la posibilidad de reacciones químicas, las cuales han sido excluidas en las consideraciones realizadas hasta ahora.

7.2.2 ESTADO MUERTO

A continuación analizaremos el concepto de *estado muerto*, que es también importante para completar la comprensión de la propiedad exergía.

Si el estado de una cantidad fija de materia, un sistema cerrado, es diferente al del ambiente, existirá la posibilidad de producir trabajo. Sin embargo, según vaya el sistema evolucionando hacia el equilibrio con el ambiente, dicha posibilidad disminuirá, desapareciendo por completo cuando alcancen el equilibrio uno con el otro. A este estado particular del sistema se le denomina ***estado muerto.*** Podemos imaginar que en el estado muerto la cantidad fija de materia considerada se encuentra sellada por un envoltorio impermeable al flujo de masa, en reposo con relación al ambiente, y en equilibrio interno a la temperatura T_0 y a la presión p_0 del ambiente. En el estado muerto, tanto el sistema cerrado como el ambiente poseen energía, pero el valor de su exergía es cero ya que no existe la posibilidad de que se produzca una variación espontánea en el sistema cerrado o en el ambiente, y por tanto no puede existir interacción entre ellos.

estado muerto

Tras introducir los conceptos de ambiente y estado muerto, ya estamos en condiciones de asignar un valor numérico a la propiedad exergía, tal como se muestra a continuación.

7.2.3 CÁLCULO DE LA EXERGÍA

El objetivo de esta sección consiste en demostrar que la ***exergía de un sistema*** en un estado dado viene dada por la expresión

exergía de un sistema

$$A = (E - U_0) + p_0 (V - V_0) - T_0 (S - S_0) \tag{7.2}$$

donde E (= U + EC + EP), V y S denotan, respectivamente, la energía, volumen y entropía del sistema cerrado, y U_0, V_0 y S_0 son los valores de estas propiedades para el sistema cerrado cuando éste se encuentra en su estado muerto. Observando la Ec. 7.2, puede verse que las unidades de la exergía son las mismas que para la energía.

En esta edición, A y a[1] se utilizan para la exergía y la exergía específica, respectivamente, mientras que E y e se emplean para la energía y energía específica. Tal notación está de acuerdo con la práctica habitual. El concepto correcto, energía o exergía, quedará claro por el contexto. Con todo, debe ponerse atención para no confundir los símbolos relativos a ambos conceptos.

CRITERIO METODOLÓGICO

La Ec. 7.2 puede obtenerse aplicando los balances de energía y entropía al *sistema combinado* mostrado en la Fig. 7.3, el cual consiste en un sistema cerrado y un ambiente. La exergía es el máximo trabajo teórico que puede realizar el sistema combinado cuando el sistema cerrado evoluciona hasta alcanzar el equilibrio con el ambiente, esto es, cuando el sistema cerrado evoluciona hasta su estado muerto. Como el objetivo consiste en calcular la máxima cantidad de trabajo que puede desarrollar el sistema combinado, su frontera se localizará de tal modo que las únicas transferencias de energía que ocurran a través de ella sean en forma de trabajo. Esto nos asegurará que el trabajo desarrollado por el sistema combinado no se ve afectado por una transferencia externa de calor. Por otra parte, aunque los volúmenes del sistema cerrado y del ambiente puedan cambiar, la frontera del sistema combinado se localizará de tal modo que el volumen del sistema combinado permanezca constante. Esto nos asegurará que el trabajo desarrollado por el sistema combinado está disponible en su totalidad para elevar una masa en su entorno, por ejemplo, y que no se invertirá en un mero desplazamiento del entorno del sistema combinado.

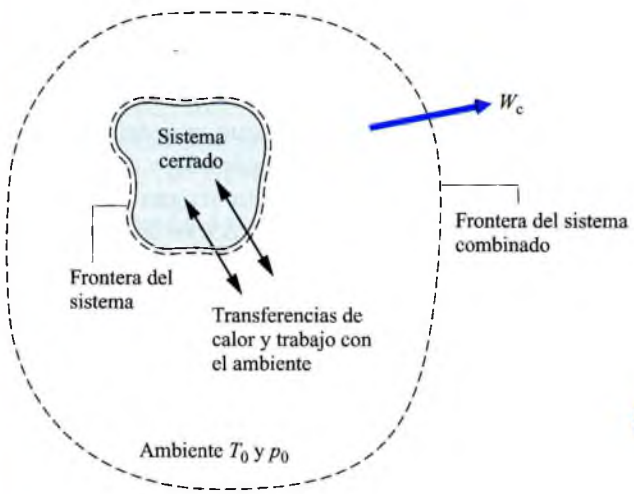


Figura 7.3 Sistema combinado formado por el sistema cerrado y el ambiente.

[1] **Nota del traductor:** Se mantiene A y a para la exergía y exergía específica empleadas en ediciones anteriores, aunque en la última edición original se han sustituido por E y e.

Balance de energía. El balance de energía para el sistema combinado se reduce a

$$\Delta E_c = \cancel{Q_c}^{0} - W_c \tag{7.3}$$

donde W_c es el trabajo producido por el sistema combinado y ΔE_c es la variación de energía que experimenta; este último es igual a la suma de las variaciones de energía del sistema cerrado y del ambiente. La energía del sistema cerrado en su estado inicial se denotará por E, incluyendo tanto su energía interna como los términos de energía cinética y potencial. Como se ha comentado antes, dichos términos deberán evaluarse con relación al ambiente, de forma que la energía del sistema cerrado en su estado muerto sea justamente su energía interna, U_0. De acuerdo con esto, ΔE_c puede expresarse como

$$\Delta E_c = (U_0 - E) + \Delta U_a$$

Utilizando la Ec. 7.1 para sustituir ΔU_a, resulta

$$\Delta E_c = (U_0 - E) + (T_0\,\Delta S_a - p_0\,\Delta V_a) \tag{7.4}$$

Sustituyendo la Ec. 7.4 en la Ec. 7.3 y despejando W_c nos dará

$$W_c = (E - U_0) - (T_0\,\Delta S_a - p_0\,\Delta V_a)$$

Según lo señalado anteriormente, el volumen total del sistema combinado permanece constante. En consecuencia, la variación de volumen que ha experimentado el ambiente será de igual magnitud pero de signo opuesto a la variación de volumen experimentado por el sistema cerrado: $\Delta V_a = -(V_0 - V)$. Con esta sustitución, la expresión anterior para el trabajo resulta

$$W_c = (E - U_0) + p_0\,(V - V_0) - T_0\,\Delta S_a \tag{7.5}$$

Esta ecuación nos da el trabajo desarrollado por el sistema combinado al pasar el sistema cerrado desde su estado inicial a su estado muerto interaccionando únicamente con el ambiente. El valor teórico máximo para el trabajo se calcula a partir del balance de entropía como sigue.

Balance de entropía. El balance de entropía aplicado al sistema combinado queda reducido a

$$\Delta S_c = \sigma_c$$

donde se ha omitido el término de transferencia de entropía ya que, por definición, no existe transferencia de calor a través de la frontera del sistema combinado, y σ_c representa la generación de entropía debida a las irreversibilidades internas que tengan lugar dentro del sistema cerrado en su evolución al equilibrio con el ambiente. ΔS_c es la variación de entropía del sistema combinado, igual a la suma de las variaciones de entropía del sistema cerrado y del ambiente, respectivamente,

$$\Delta S_c = (S_0 - S) + \Delta S_a$$

donde S y S_0 representan la entropía del sistema en el estado analizado y en el estado muerto, respectivamente. Combinando las dos últimas ecuaciones

$$(S_0 - S) + \Delta S_a = \sigma_c \tag{7.6}$$

Despejando en ésta ΔS_a y sustituyendo en la Ec. 7.5 resulta

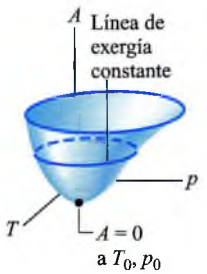
$$W_c = \underline{(E - U_0) + p_0(V - V_0) - T_0(S - S_0)} - T_0\sigma_c \tag{7.7}$$

El valor del término subrayado en la Ec. 7.7 está determinado por los dos estados extremos del sistema cerrado —el estado inicial y el estado muerto— y es independiente de los detalles del proceso que los liga. Sin embargo, el valor del término $T_0\sigma_c$ dependerá de la naturaleza del proceso a través del cual el sistema cerrado evoluciona hasta su estado muerto. De acuerdo con el segundo principio, $T_0\sigma_c$ es positivo cuando se presentan irreversibilidades y nulo en el caso límite en que no existan irreversibilidades. El valor de $T_0\sigma_c$ no puede ser negativo. En consecuencia, el valor *máximo* teórico para el trabajo que puede producir el sistema combinado se obtiene haciendo $T_0\sigma_c$ igual a cero en la Ec. 7.7. Por definición, la propiedad extensiva exergía, A, es este valor máximo. De acuerdo con esto, podemos concluir que la Ec. 7.2 nos proporciona una expresión adecuada para el cálculo de la exergía.

7.2.4 ASPECTOS DE LA EXERGÍA

En esta sección consideraremos varios aspectos importantes del concepto exergía, empezando por lo que sigue:

- La exergía es una medida de la separación entre el estado de un sistema cerrado y el estado del ambiente. Es, por tanto, una característica del conjunto formado por el sistema cerrado y el ambiente. Sin embargo, una vez que se han definido las condiciones de éste, el valor de dicha medida puede asignarse como el valor de una propiedad del sistema cerrado únicamente. Puede concluirse por tanto que la exergía es una propiedad de los sistemas cerrados.



- El valor de la exergía no puede ser negativo. Si el sistema cerrado se encuentra en un estado distinto al estado muerto, el sistema podrá evolucionar *espontáneamente* hacia el estado muerto; esta tendencia cesará cuando el sistema alcance dicho estado. No se requerirá consumir ningún trabajo para llevar a cabo un proceso espontáneo como este. Así pues, como para cualquier estado inicial del sistema cerrado cabe su evolución espontánea hasta el estado muerto *sin necesidad* de consumir trabajo, el trabajo *máximo* (exergía) no puede ser negativo.
- La exergía no se conserva, sino que se destruye a causa de las irreversibilidades. Un caso límite es aquel en que la exergía se destruye en su totalidad, como ocurrirá si permitimos que el sistema cerrado evolucione según un proceso espontáneo hasta su estado muerto sin poner los medios para obtener trabajo en este proceso. El potencial para producir trabajo que existía inicialmente se desperdiciará por completo en tal proceso espontáneo.
- La propiedad exergía se ha definido hasta ahora como el trabajo teórico *máximo* que puede obtenerse del sistema combinado formado por el sistema cerrado más el ambiente al evolucionar el sistema cerrado *desde* un estado dado *hasta* su estado muerto por su interacción con el ambiente. De forma alternativa, la exergía también puede definirse como el trabajo teórico *mínimo* que será necesario *aportar* para conseguir que el sistema cerrado pase *desde* su estado muerto *hasta* un estado prefijado. Empleando los balances de energía y entropía como antes, puede deducirse la Ec. 7.2 a partir de esta última definición.

Aunque la exergía es una propiedad extensiva, a menudo resulta conveniente trabajar con sus valores específicos por unidad de masa o por mol. La exergía específica por unidad de masa, a, viene dada por

$$a = (e - u_0) + p_0\,(v - v_0) - T_0\,(s - s_0) \tag{7.8}$$

donde e, v y s son la energía, volumen y entropía específicas, respectivamente, para un estado dado; u_0, v_0 y s_0 son esas mismas propiedades específicas evaluadas para el estado muerto. Con $e = u + C^2/2 + gz$,

$$a = [(u + C^2/2 + gz) - u_0] + p_0 (v - v_0) - T_0(s - s_0)$$

y la expresión para la ***exergía específica*** resulta ser

exergía específica

$$a = (u - u_0) + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0) + C^2/2 + gz \tag{7.9}$$

Las unidades de la exergía específica son las mismas que las de la energía específica.

Nótese que las energías cinética y potencial medidas en relación con el ambiente contribuyen con todo su valor a la cuantificación de la exergía, puesto que ambas podrían ser transformadas íntegramente en trabajo si el sistema se llevara al reposo y a una altura cero relativas al ambiente.

Utilizando la Ec. 7.2, la ***variación de exergía*** entre dos estados de un sistema cerrado puede determinarse por la diferencia

variación de exergía

$$A_2 - A_1 = (E_2 - E_1) + p_0(V_2 - V_1) - T_0(S_2 - S_1) \tag{7.10}$$

donde los valores de p_0 y T_0 son los correspondientes al estado del ambiente.

Cuando un sistema está en su estado muerto, se encontrará en equilibrio *térmico* y *mecánico* con el ambiente, y el valor de su exergía será cero. Podemos decir más precisamente que la componente *termomecánica* de la exergía es nula. Este término modificado nos ayudará a distinguir el concepto de exergía empleado en este capítulo de otros aspectos de esta propiedad que serán introducidos en la Sec. 13.6. En ella se considera que el contenido del sistema en el estado muerto puede reaccionar químicamente con las especies químicas presentes en el ambiente de forma que se produce un trabajo adicional. Sin embargo, como se verá en las secciones siguientes, el concepto de exergía termomecánica es suficiente para una amplia gama de evaluaciones termodinámicas.

7.2.5 EJEMPLOS

Concluimos esta introducción al concepto de exergía con algunos ejemplos que muestran cómo calcular la exergía y sus variaciones. Empezaremos señalando que la exergía de un sistema en un estado específico precisa de las propiedades en ese estado y en el estado muerto. ***Por ejemplo...*** utilicemos la Ec. 7.9 para determinar la exergía específica del vapor de agua saturado a 120°C, con una velocidad de 30 m/s y una elevación de 6 m, ambos relativos a un ambiente de referencia para la exergía en el que T_0 = 298 K (25°C), p_0 = 1 atm y g = 9,8 m/s^2. Para el agua como vapor saturado a 120°C, la Tabla A-2 da v = 0,8919 m^3/kg, u = 2529,3 kJ/kg, s = 7,1296 kJ/kg·K. En el estado muerto, donde T_0 = 25°C y p_0 = 1 atm, el agua es un líquido. Así, con las Ecs. 3.11, 3.12 y 6.7 y los valores de la Tabla A-2, $v_0 = 1{,}0029 \times 10^{-3}$ m^3/kg, u_0 = 104,88 kJ/kg, s_0 = 0,3674 kJ/kg·K. Sustituyendo valores

$$a = (u - u_0) + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0) + \frac{C^2}{2} + gz$$

$$= \left[2529{,}3 - 104{,}88\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right]$$

$$+ \left[\left(1{,}01325 \times 10^5\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)(0{,}8919 - 1{,}0029 \times 10^{-3})\ \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right]\left|\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{N} \cdot \text{m}}\right|$$

$$- \left[(298\ \text{K})\,(7{,}1296 - 0{,}3674)\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right]$$

$$+ \left[\frac{(30\ \text{m/s})^2}{2} + \left(9{,}8\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right)(6\ \text{m})\right]\left|\frac{1\ \text{N}}{1\ \text{kg} \cdot \text{m/s}^2}\right|\left|\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{N} \cdot \text{m}}\right|$$

$$= 2424{,}42 + 90{,}27 - (2015{,}4 + 0{,}45 + 0{,}06)\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 500\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$ ▲

Los siguientes ejemplos muestran el uso de la Ec. 7.9 junto con valores de las propiedades correspondientes al modelo de gas ideal.

Ejemplo 7.1

PROBLEMA EXERGÍA DE LOS GASES DE ESCAPE

El cilindro de un motor de combustión interna contiene 2450 cm^3 de gases producidos en la combustión a una presión de 7 bar y a una temperatura de 867°C, justo antes de que se abra la válvula de escape. Calcúlese la exergía específica del gas, en kJ/kg. Puede considerarse que los términos de energía cinética y potencial son despreciables y que los productos de combustión son aire con comportamiento de gas ideal. Tómense $T_0 = 27°C$ y $p_0 = 1{,}013$ bar.

SOLUCIÓN

Conocido: El estado de los productos gaseosos de la combustión contenidos en el cilindro de un motor de combustión interna.

Se debe hallar: Su exergía específica.

Datos conocidos y diagramas:



Figura E.7.1

Consideraciones e hipótesis:

1. Los gases de combustión constituyen un sistema cerrado.
2. Los gases de combustión se consideran como aire con un comportamiento de gas ideal.
3. Se desprecian los términos de energía cinética y potencial.
4. $T_0 = 27°C$ y $p_0 = 1{,}013$ bar.

Análisis: De acuerdo con la hipótesis 3, la exergía específica es

$$a = u - u_0 + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0)$$

Los términos de energía interna y entropía pueden calcularse a partir de la información proporcionada en la Tabla A–22, como sigue:

$$\begin{aligned} u - u_0 &= 880{,}35 - 214{,}07 = 666{,}28 \text{ kJ/kg} \\ s - s_0 &= s°(T) - s°(T_0) - \frac{\bar{R}}{M} \ln \frac{p}{p_0} \\ &= 3{,}11883 - 1{,}70203 - \left(\frac{8{,}314}{28{,}97}\right) \ln \left(\frac{7}{1{,}013}\right) \\ &= 0{,}8621 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \\ T_0(s - s_0) &= (300 \text{ K})\,(0{,}8621 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}) \\ &= 258{,}62 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

El término $p_0(v - v_0)$ puede calcularse empleando la ecuación de estado de gas ideal: $v = (\bar{R}/M)T/p$ y $v_0 = (\bar{R}/M)T_0/p_0$, resultando

$$\begin{aligned} p_0(v - v_0) &= \frac{\bar{R}}{M}\left(\frac{p_0 T}{p} - T_0\right) \\ &= \frac{8{,}314}{28{,}97}\left[\frac{(1{,}013)\,(1140)}{7} - 300\right] \\ &= -38{,}75 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

Sustituyendo valores en la expresión de la exergía específica

$$\begin{aligned} a &= 666{,}8 + (-38{,}75) - 258{,}62 \\ &= 368{,}91 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

(1)

---

1 Si los gases se descargan directamente al entorno, su potencial para producir trabajo, cuantificado por la exergía calculada, se desperdicia. Sin embargo, haciendo pasar los gases por una turbina podrá obtenerse algo de trabajo. Este principio es el utilizado en los motores de combustión interna con *turboalimentación*.

El siguiente ejemplo refleja las diferencias básicas entre la exergía y la energía a la par que muestra el uso de las Ecs. 7.9 y 7.10.

Ejemplo 7.2

PROBLEMA COMPARACIÓN ENTRE EXERGÍA Y ENERGÍA

Un recipiente rígido y aislado contiene refrigerante 134a inicialmente como vapor saturado a –28°C. El recipiente tiene un sistema de paletas conectado a una polea de la que cuelga una masa. Al descender la masa una cierta distancia, las paletas agitan el refrigerante hasta que alcanza un estado cuya presión es 1,4 bar. Las únicas variaciones significativas son las que sufren la masa suspendida y el refrigerante, cuya masa es 1,11 kg. Determínese.

(a) la exergía inicial, la exergía final y la variación que experimenta la exergía del refrigerante, todas en kJ.

(b) la variación de exergía de la masa suspendida, en kJ.

(c) la variación de exergía del sistema aislado formado por el recipiente y el sistema masa-polea, en kJ.

Comente los resultados obtenidos. Tome $T_0 = 293$ K (20°C), $p_0 = 1$ bar.

SOLUCIÓN

Conocido: Una masa de refrigerante 134a en un recipiente rígido se agita mediante una rueda de paletas conectada a un sistema masa-polea.

Se debe hallar: Las exergías iniciales y finales y la variación de exergía del refrigerante, de la masa suspendida y del sistema aislado, todos en kJ. Discútase los resultados obtenidos.

Datos conocidos y diagramas:

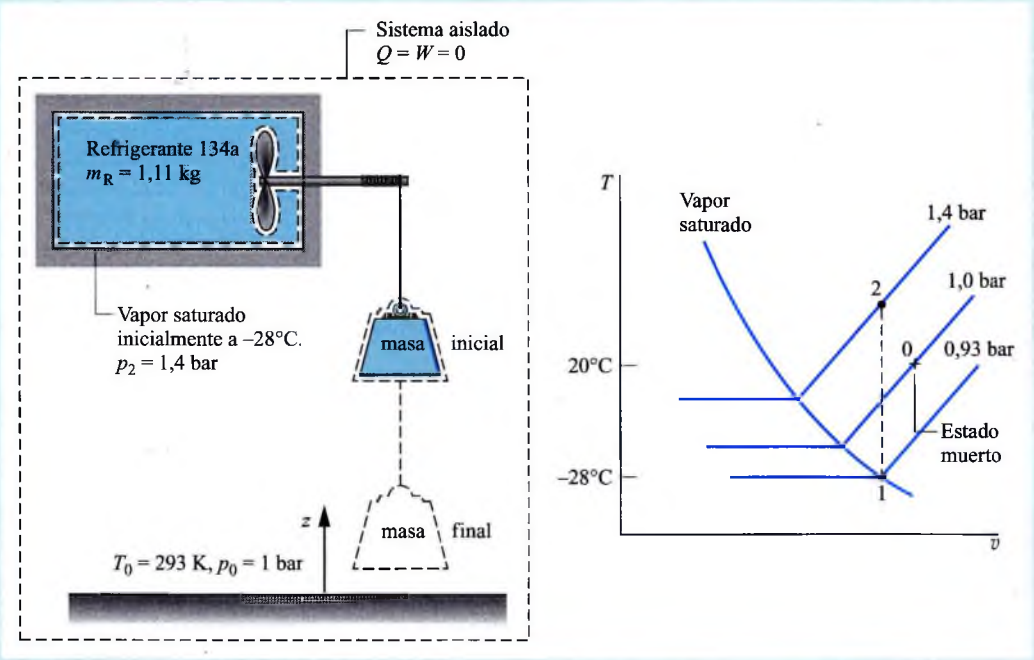


Figura E.7.2

Consideraciones e hipótesis:

1. Como se ve en el esquema, se consideran tres sistemas: el refrigerante, la masa suspendida y un sistema aislado consistente en el recipiente y el sistema masa-polea. Para el sistema aislado: $Q = 0$, $W = 0$.

2. Las únicas variaciones significativas son las experimentadas por el refrigerante y la masa suspendida. Para el refrigerante no hay variación en las energías cinética y potencial. Para la masa no hay variaciones en las energías cinética o interna. La elevación es la única propiedad intensiva de la masa suspendida que varía.
3. Para el ambiente, $T_0 = 293$ K (20°C), $p_0 = 1$ bar.

Análisis:

(a) Las exergías inicial y final del refrigerante pueden calcularse utilizando la Ec. 7.9. De la segunda hipótesis se deduce que para el refrigerante no hay efectos significativos relacionados con movimiento o gravedad, y así la exergía en el estado inicial será

$$A_1 = m_R[u_1 - u_0 + p_0(v_1 - v_0) - T_0(s_1 - s_0)]$$

Los estados inicial y final del refrigerante se recogen en el diagrama T-v adjunto. De la Tabla A-10, $u_1 = u_g$ (−28°C) = 211,29 kJ/kg, $v_1 = v_g$ (−28°C) = 0,2052 m³/kg, $s_1 = s_g$ (−28°C) = 0,9411 kJ/kg·K. De la Tabla A-12 a 1 bar, 20°C, obtenemos $u_0 = 246{,}67$ kJ/kg, $v_0 = 0$, 23349 m³/kg, $s_0 = 1{,}0829$ kJ/kg·K. Entonces

$$A_1 = 1{,}11\ \text{kg}\left[(211{,}29 - 246{,}67)\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \left(10^5\frac{\text{N}}{\text{m}^3}\right)(0{,}2052 - 0{,}23349)\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\left|\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{N}\cdot\text{m}}\right|\right.$$

$$\left. - 293\ \text{K}\,(0{,}9411 - 1{,}0829)\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right]$$

$$= 1{,}11\ \text{kg}\,[(-35{,}38) + (-2{,}83) + (41{,}55)]\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 3{,}7\ \text{kJ}$$

El estado final del refrigerante queda determinado por $P_2 = 1{,}4$ bar y $v_2 = v_1$. Por interpolación en la Tabla A-12 se tiene $u_2 = 300{,}16$ kJ/kg, $s_2 = 1{,}2369$ kJ/kg·K. Así

1 $$A_2 = 1{,}11\ \text{kg}\,[(53{,}49) + (-2{,}83) + (-45{,}12)]\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 6{,}1\ \text{kJ}$$

Para el refrigerante la variación de exergía es

2 $$(\Delta A)_{\text{refrigerante}} = A_2 - A_1 = 6{,}1\ \text{kJ} - 3{,}7\ \text{kJ} = 2{,}4\ \text{kJ}$$

La exergía del refrigerante aumenta al ser agitado.

(b) Con la segunda hipótesis, la Ec. 7.10 se simplifica para la exergía de la masa suspendida

$$(\Delta A)_{\text{masa}} = (\cancelto{0}{\Delta U} + p_0\cancelto{0}{\Delta V} - T_0\cancelto{0}{\Delta S} + \cancelto{0}{\Delta EC} + \Delta EP)_{\text{masa}}$$
$$= (\Delta EP)_{\text{masa}}$$

Así, la variación de exergía de la masa suspendida es igual a la variación de su energía potencial.

3 La variación en la energía potencial de la masa suspendida se obtiene del balance de energía para el sistema aislado, como sigue: Esta variación es la suma de la variación de energía del refrigerante y de la masa suspendida. No hay transferencia de Q o W, y con la segunda consideración, tenemos

$$(\cancelto{0}{\Delta EC} + \cancelto{0}{\Delta EP} + \Delta U)_{\text{refrigerante}} + (\cancelto{0}{\Delta EC} + \cancelto{0}{\Delta EP} + \Delta U_{\text{masa}}) = \cancelto{0}{Q} - \cancelto{0}{W}$$

Despejando $(\Delta EP)_{masa}$ y con los valores determinados antes para la energía interna del refrigerante

$$\begin{aligned}(\Delta EP)_{masa} &= -(\Delta U)_{refrigerante}\\ &= -(1{,}11\ \text{kg})(300{,}16 - 211{,}29)\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)\\ &= -98{,}6\ \text{kJ}\end{aligned}$$

Combinando resultados, $(\Delta A)_{masa} = -98{,}6$ kJ. La exergía de la masa disminuye porque su altura disminuye.

(c) La variación de exergía del sistema aislado es la suma de las variaciones de exergía del refrigerante y de la masa suspendida. Con los resultados de los apartados (a) y (b).

$$\begin{aligned}(\Delta A)_{siste.\ aisl.} &= -(\Delta A)_{refrigerante} + (\Delta A)_{masa}\\ &= (2{,}4\ \text{kJ}) + (-98{,}6\ \text{kJ})\\ &= -96{,}2\ \text{kJ}\end{aligned}$$

La exergía del sistema aislado disminuye.

En resumen

	Variación de energía	**Variación de exergía**
Refrigerante	+98,6 kJ	+ 2,4 kJ
Masa suspendida	−98,6 kJ	−98,6 kJ
Sistema aislado	0,0 kJ	−96,2 kJ

4 No hay variación neta en la energía del sistema aislado. El aumento de la energía interna del refrigerante es igual a la disminución de la EP de la masa suspendida. Sin embargo, el *aumento* en la exergía del refrigerante es mucho menor que la *disminución* de la exergía de la masa. Para el sistema aislado, la exergía disminuye porque la agitación destruye exergía.

---

1 La exergía es una medida del alejamiento de un estado respecto del ambiente. En todos los estados, $A \geq 0$. Esto es válido para $T > T_0$ y $p > p_0$ como en el estado 2 y cuando $T < T_0$ y $p < p_0$ como en el estado 1.

2 La variación de exergía del refrigerante puede calcularse de modo más sencillo con la Ec. 7.10, que sólo necesita los valores p_0 y T_0 del estado muerto. Con el método empleado en el apartado (a) se necesitan también los valores de u_0, v_0 y s_0.

3 La variación de la energía potencial de la masa suspendida $(EP)_{masa}$, no puede calcularse con la Ec. 2.10 (Sec. 2.1.2) puesto que no se conocen ni la masa ni la variación en la altura. Más aún, si tomamos la masa suspendida como sistema, no puede calcularse la variación en su EP sin un cálculo previo del trabajo. En consecuencia, recurrimos a un balance en el sistema aislado que no precisa tal información.

4 A medida que la masa suspendida desciende, la energía se transfiere al refrigerante mediante trabajo a través de la rueda de paletas y el estado del refrigerante cambia. Puesto que su exergía aumenta, inferimos que, acompañando a la interacción de trabajo, se produce una transferencia de exergía. Los conceptos de variación de exergía, transferencia de exergía y destrucción de exergía se relacionan entre sí por el balance de exergía para sistemas cerrados que se introduce en la siguiente sección.

7.3 BALANCE DE EXERGÍA PARA UN SISTEMA CERRADO

Un sistema en un estado dado puede alcanzar nuevos estados mediante interacciones de calor y trabajo con su entorno. Como el valor de la exergía asociado con el estado final será por lo general diferente del valor correspondiente al estado inicial, puede inferirse que las transferencias de exergía a través de la frontera del sistema *acompañan* a las interacciones energéticas de calor y trabajo. La variación de exergía en un sistema durante un proceso no será igual a la exergía neta transferida, ya que la exergía puede ser destruida a causa de las irreversibilidades presentes en el interior del sistema durante el proceso. Los conceptos de variación de exergía, exergía transferida y exergía destruida están relacionados con el balance de exergía para sistemas cerrados introducido en esta sección. El balance de exergía se extenderá a los volúmenes de control en la Sec. 7.5. Estos balances son expresiones que se derivan del segundo principio de la Termodinámica y constituyen la base en la que se apoya la realización de un análisis exergético.

7.3.1 DESARROLLO DEL BALANCE DE EXERGÍA

El balance de exergía para sistemas cerrados se obtiene combinando los balances de energía y entropía. Las formas de estos balances que se emplearán aquí son las siguientes

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 \delta Q - W$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f + \sigma$$

donde W y Q representan, respectivamente, los intercambios de trabajo y calor entre el sistema y su entorno. El ambiente no tiene por qué intervenir necesariamente en estas interacciones. En el balance de entropía, T_f representa la temperatura en la porción de la frontera del sistema donde se intercambia δQ y el término σ representa la entropía generada por irreversibilidades internas.

La primera etapa para obtener el balance de exergía consiste en multiplicar el balance de entropía por la temperatura T_0 y restar la expresión resultante del balance de energía para obtener

$$(E_2 - E_1) - T_0(S_2 - S_1) = \int_1^2 \delta Q - T_0 \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_f - W - T_0\sigma$$

Agrupando los términos en que aparece δQ e introduciendo la Ec. 7.10 en el primer miembro, esta expresión puede reescribirse como

$$(A_2 - A_1) - p_0(V_2 - V_1) = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right)\delta Q - W - T_0\sigma$$

Reordenando términos, el ***balance de exergía para sistemas cerrados*** resulta

balance de exergía para sistemas cerrados

$$\underbrace{A_2 - A_1}_{\substack{\text{Variación}\\ \text{de exergía}}} = \underbrace{\int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right)\delta Q - [W - p_0(V_2 - V_1)]}_{\substack{\text{Transferencia}\\ \text{de exergía}}} - \underbrace{T_0\sigma}_{\substack{\text{Destrucción}\\ \text{de exergía}}} \qquad (7.11)$$

Como la Ec. 7.11 se ha obtenido por deducción a partir de los balances de energía y entropía, no constituye un resultado independiente, pero puede utilizarse en lugar del balance de entropía como una expresión alternativa del segundo principio.

INTERPRETACIÓN DEL BALANCE DE EXERGÍA

Dados los valores de p_0 y T_0, para unos estados inicial y final determinados, la variación de exergía $A_2 - A_1$ en el primer miembro de la Ec. 7.11 puede calcularse a partir de la Ec. 7.10. Sin embargo, los términos subrayados en el segundo miembro dependen explícitamente de la naturaleza del proceso y, por tanto, no pueden determinarse conociendo únicamente los estados inicial y final y los valores de p_0 y T_0. El primer término subrayado en el segundo miembro de la Ec. 7.11 está asociado con la transferencia de calor a, o desde, el sistema durante el proceso. Puede interpretarse como ***la transferencia de exergía que acompaña al calor***. Esto es

$$\left[\begin{array}{c}\text{Transferencia de } \textit{exergía} \\ \text{que acompaña al calor}\end{array}\right] = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right) \delta Q \qquad (7.12)$$

transferencia de exergía que acompaña al calor

El segundo término subrayado en el segundo miembro de la Ec. 7.11 está asociado con el trabajo. Puede interpretarse como la ***transferencia de exergía que acompaña al trabajo.*** Esto es

$$\left[\begin{array}{c}\text{Transferencia de } \textit{exergía} \\ \text{que acompaña al trabajo}\end{array}\right] = [W - p_0(V_2 - V_1)] \qquad (7.13)$$

transferencia de exergía que acompaña al trabajo

Estas expresiones de la transferencia de exergía serán analizadas más adelante en la Sec. 7.3.2. El tercer término subrayado en el segundo miembro de la Ec. 7.11 corresponde a la ***destrucción de exergía*** a causa de las irreversibilidades internas del sistema. Se representa por A_d

$$A_d = T_0 \sigma \qquad (7.14)$$

destrucción de exergía

En resumen, la Ec. 7.11 establece que la variación de exergía de un sistema cerrado puede descomponerse en los términos de transferencias de exergía y de destrucción de exergía a causa de las irreversibilidades internas del sistema.

Al aplicar el balance de exergía resulta esencial recordar las condiciones impuestas por el segundo principio para la destrucción de exergía. De acuerdo con dicho segundo principio, la destrucción de exergía será positiva cuando se presenten irreversibilidades en el interior del sistema durante el proceso y desaparecerá en el caso límite para el cual no hay irreversibilidad. Es decir

$$A_d \begin{cases} > 0 & \text{Procesos internamente irreversibles} \\ = 0 & \text{Procesos internamente reversibles} \end{cases} \qquad (7.15)$$

El valor de la destrucción de exergía no puede ser negativo. *No* es una propiedad. Por el contrario, la exergía sí que es una propiedad, y como para otras propiedades la *variación* de exergía de un sistema puede ser positiva, negativa o nula

$$A_2 - A_1 : \begin{cases} > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{cases} \tag{7.16}$$

Para terminar nuestra introducción del concepto de balance de exergía, haremos notar que la mayoría de los sistemas térmicos reciben suministros de exergía que provienen, directa o indirectamente, de un consumo de combustibles fósiles o de otros recursos energéticos. De acuerdo con esto, las destrucciones y pérdidas de exergía evitables representan un derroche de la utilidad potencial de dichos recursos energéticos. La invención de procedimientos para reducir las fuentes de ineficiencia permitirá un uso mejor de los combustibles. El balance de exergía puede utilizarse para determinar la localización, tipo y magnitud del derroche de la utilidad potencial de los recursos energéticos y, por tanto, puede jugar un papel importante en el desarrollo de estrategias conducentes a un uso más racional de la energía.

OTRAS FORMAS DEL BALANCE DE EXERGÍA

Como en el caso de los balances de materia, energía y entropía, el balance de exergía puede expresarse de varias maneras, alguna de las cuales será la más apropiada para cada análisis en particular. Una forma del balance de exergía, conveniente en ocasiones, es la del ***balance de exergía para sistemas cerrados.***

balance de exergía para sistemas cerrados

$$\frac{dA}{dt} = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right)\dot{Q}_j - \left(\dot{W} - p_0\frac{dV}{dt}\right) - \dot{A}_d \tag{7.17}$$

donde dA/dt es la variación por unidad de tiempo de la exergía contenida en el sistema. El término $(1 - T_0/T_j)\dot{Q}_j$ representa la transferencia de exergía por unidad de tiempo que acompaña al flujo de calor $\dot{Q}_j$ intercambiado a través de una porción de la frontera cuya temperatura instantánea es T_j. El término $\dot{W}$ representa la transferencia de energía por unidad de tiempo mediante trabajo. La transferencia de exergía por unidad de tiempo asociada será, así, $(\dot{W} - p_0\, dV/dt)$, donde dV/dt es la variación del volumen del sistema por unidad de tiempo. El término $\dot{A}_d$ contabiliza la destrucción de exergía por unidad de tiempo dentro del sistema a causa de las irreversibilidades internas, y está relacionado con la generación de entropía según $\dot{A}_d = T_0\dot{\sigma}$.

Para un sistema *aislado* en el que, por definición, no existen interacciones de calor y trabajo con el entorno, y por tanto no hay tampoco transferencias de exergía entre el sistema y su entorno, el balance de exergía se reduce a

$$\Delta A]_{\text{aislado}} = -A_d]_{\text{aislado}} \tag{7.18}$$

Como la exergía destruida debe ser positiva para todo proceso real, los únicos procesos que puede experimentar un sistema aislado de acuerdo con el segundo principio serán aquellos en los que la exergía del sistema aislado *disminuya*. Para la exergía, esta conclusión es la contrapartida del principio de incremento de entropía (Sec. 6.5.5) y, como dicho principio, es asimismo una expresión alternativa del segundo principio.

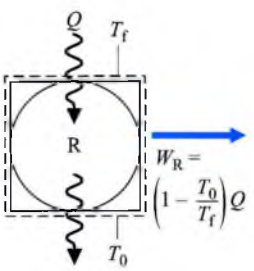
7.3.2 EL CONCEPTO DE TRANSFERENCIA DE EXERGÍA

Antes de proceder a la presentación de ejemplos que ilustren el uso del balance de exergía para sistemas cerrados, veamos la razón por la cual las expresiones de transferencia de exergía toman las formas que toman. Esto se explicará ideando unos experimentos muy simples. Considérese para empezar una pieza muy grande de metal que se encuentra inicialmente en su estado muerto. Si dicha pieza es izada desde el suelo de la factoría para alimentar el horno de tratamiento térmico, la exergía del metal aumentará debido a que elevación es mayor. Según la pieza metálica se va calentando en el horno, su exergía todavía aumentará más ya que su temperatura se incrementará a causa del calor absorbido, que procederá de los gases calientes presentes en el horno. En el subsiguiente proceso de templado, la pieza de metal experimentará una disminución de su exergía según va disminuyendo su temperatura por cesión de calor al fluido refrigerante. En cada uno de estos procesos la pieza de metal puede no interactuar realmente con el ambiente utilizado para asignar sus valores de exergía. Sin embargo, al igual que los valores de la exergía en los estados por los que pasa la pieza de metal, también las transferencias de exergía que tienen lugar entre el metal y su entorno deberán calcularse *con relación al ambiente* utilizado para definir la exergía. Los siguientes párrafos proporcionan medios para interpretar las transferencias de exergía que acompañan a los flujos de calor y trabajo.

TRANSFERENCIA DE EXERGÍA QUE ACOMPAÑA AL TRABAJO

A continuación, considérese un sistema cerrado que desarrolla un proceso en el cual tiene lugar una transferencia de calor Q a través de una porción de la frontera del sistema donde la temperatura T_f es constante y tal que $T_f > T_0$. De acuerdo con la Ec. 7.12, la transferencia de exergía vendrá dada por

$$\left[\begin{array}{c}\text{Transferencia de exergía}\\ \text{que acompaña al calor}\end{array}\right] = \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right) Q \tag{7.19}$$



El segundo miembro de esta ecuación es identificable, según la discusión de la Ec. 5.8, como el trabajo que *podría* desarrollar un ciclo de potencia reversible que recibiera Q a la temperatura T_f y descargara energía por transferencia de calor al ambiente a T_0. De acuerdo con esto, sin importarnos la naturaleza del entorno con el que el sistema está interaccionando *realmente*, podemos interpretar que la *magnitud* de la transferencia de exergía que acompaña al calor es equivalente al trabajo que *podría* producirse suministrando dicho calor a un ciclo de potencia reversible que operara entre T_f y T_0. Esta interpretación también es aplicable para un intercambio de calor por debajo de T_0 pero, en este caso, la cantidad de exergía que corresponde a ese flujo de calor será el trabajo que *podría* producirse en un ciclo de potencia reversible que recibiera calor del ambiente a T_0 y descargara Q a la temperatura $T_f < T_0$.

Hasta ahora solamente hemos atendido a la *magnitud* de la transferencia de exergía que acompaña al calor. Resulta necesario tener en cuenta también su *dirección*. La forma de la Ec. 7.19 nos indica que cuando T_f es mayor que T_0 el calor intercambiado y la transferencia de exergía asociada deberán tener la misma dirección: ambas cantidades deberán ser positivas o negativas. Sin embargo, cuando T_f sea menor que T_0, el signo de la transferencia de exergía será opuesto al signo del calor intercambiado, de modo que el calor intercambiado y la transferencia de exergía tendrán direcciones opuestas. ***Por ejemplo...*** considérese la Fig. 7.4, que nos muestra un sistema constituido por un gas que está experimentando un pro-

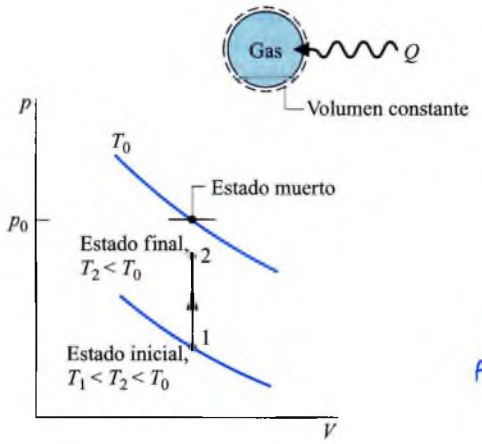


Figura 7.4 Ilustración que muestra la transferencia de exergía asociada a una transferencia de calor cuando $T < T_0$.

ceso de calentamiento a volumen constante. Como se indica en el diagrama p–V, tanto la temperatura inicial como la final del gas son ambas menores que T_0. Como el estado del sistema se acerca al estado muerto durante este proceso, la exergía del sistema debe disminuir según se va calentando. Contrariamente, si el gas fuese enfriado desde el estado 2 hasta el estado 1, la exergía del sistema aumentaría ya que el estado del sistema se alejaría del estado muerto. ▲

En resumen, cuando la temperatura en la parte de la frontera donde se produce el intercambio de calor, es *menor* que la temperatura del ambiente, el flujo de calor y la transferencia de exergía que lo acompaña tienen *direcciones opuestas*. Esto llegará a ser significativo cuando estudiemos las prestaciones de los frigoríficos y bombas de calor, equipos en los que pueden ocurrir intercambios de calor a temperaturas inferiores a la del ambiente.

TRANSFERENCIA DE EXERGÍA QUE ACOMPAÑA AL TRABAJO

Concluiremos este análisis estudiando un ejemplo simple que nos ayude a comprender la forma que adopta la expresión que representa la transferencia de exergía asociada a un intercambio de trabajo (Ec. 7.13). Considérese un sistema cerrado que realiza el trabajo W mientras desarrolla un proceso adiabático en el que aumenta el volumen del sistema: $V_2 > V_1$. Aunque el sistema no tiene por qué interactuar necesariamente con el ambiente. la *magnitud* de la transferencia de exergía es evaluada como el *máximo* trabajo que *podría* obtenerse cuando interactuaran sistema y ambiente. Como muestra la Fig. 7.5, no todo el trabajo W realizado por el sistema durante el proceso resulta utilizable a partir de un sistema combinado formado por el sistema más el ambiente ya que una parte del mismo deberá emplearse en desplazar el ambiente, que ejerce una presión uniforme, p_0. Como el sistema debe realizar una cantidad de trabajo sobre su entorno igual a $p_0(V_2 - V_1)$, la máxima cantidad de trabajo que puede obtenerse del sistema combinado será de

$$W_c = W - p_0 (V_2 - V_1)$$

lo cual está de acuerdo con la forma de la Ec. 7.13. Como para la transferencia de calor, el trabajo y la transferencia de exergía que le acompaña puede ser en la misma dirección o en

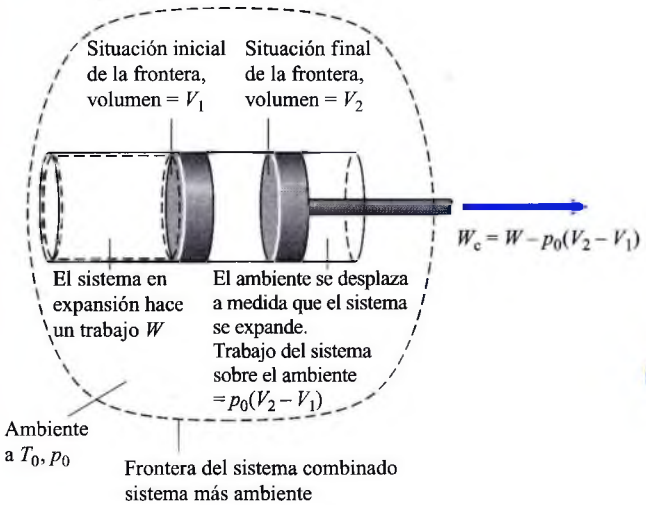


Figura 7.5 Ilustración utilizada para analizar la expresión de la transferencia de exergía que acompaña al trabajo.

la opuesta. Si no existiera una modificación del volumen del sistema durante el proceso, la transferencia de exergía que acompaña al trabajo sería igual al trabajo W del sistema.

7.3.3 EJEMPLOS

Algunas consideraciones adicionales acerca del balance de exergía y de los conceptos de transferencia y destrucción de exergía se ilustran en los dos ejemplos siguientes. En el primero retomamos los Ejemplos 6.1 y 6.2 para mostrar que la exergía es una propiedad, mientras que la destrucción y la transferencia de exergía que acompañan el calor y el trabajo no son propiedades.

Ejemplo 7.3

PROBLEMA VARIACIÓN, TRANSFERENCIA Y DESTRUCCIÓN DE EXERGÍA

Un dispositivo cilindro-pistón contiene inicialmente agua en un estado de líquido saturado a 100°C. El agua sufre un proceso en el que pasa al estado de vapor saturado, durante el cual el pistón desliza libremente en el cilindro. Para cada uno de los procesos que se describen abajo, determínense por unidad de masa de agua: la variación de exergía, la transferencia de exergía asociada al trabajo, la transferencia de exergía que acompaña al calor y la destrucción de exergía, todas ellas en kJ/kg. Hágase $T_0 = 20°C$, $p_0 = 1{,}014$ bar.

(a) El cambio de estado se produce por calentamiento del agua en un proceso internamente reversible a presión y temperatura constantes.

(b) El cambio de estado se produce adiabáticamente mediante el concurso de un agitador de paletas.

SOLUCIÓN

Conocido: Agua líquida a 100°C sufre un proceso en el que pasa a su estado correspondiente de vapor saturado.

Se debe hallar: La variación de exergía, las transferencias de exergía asociadas a los flujos de calor y trabajo, y la destrucción de exergía para cada uno de los dos procesos especificados.

Datos conocidos y diagramas: Ver Figs. E6.1 y E6.2

Consideraciones e hipótesis:

1. Para el apartado (a), ver las consideraciones e hipótesis enunciadas en el Ejemplo 6.1. Para el apartado (b), ver las enunciadas en el Ejemplo 6.2.
2. $T_0 = 20°C$, $p_0 = 1{,}014$ bar.

Análisis:

(a) La variación de exergía específica se obtiene utilizando la Ec. 7.9

$$\Delta a = u_g - u_f + p_0 (v_g - v_f) - T_0 (s_g - s_f)$$

Empleando datos de la Tabla A–2,

$$\Delta a = 2087{,}56 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \left(1{,}014 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)\left(1{,}672 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right)\left|\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{N} \cdot \text{m}}\right| - (293{,}15\ \text{K})\left(6{,}048 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right)$$
$$= 484\ \text{kJ/kg}$$

Utilizando ahora la expresión para el trabajo obtenida en la solución del Ejemplo 6.1, $W/m = pv_{fg}$, la transferencia de exergía que acompaña al trabajo es

$$\left[\begin{array}{l}\text{Transferencia de exergía} \\ \text{que acompaña al trabajo}\end{array}\right] = \frac{W}{m} - p_0(v_g - v_f)$$
$$= (p - p_0)v_{fg} = 0$$

Aunque el valor del trabajo no es cero, no existe transferencia de exergía asociada al mismo porque $p = p_0$.

Empleando el valor calculado para el intercambio de calor en el Ejemplo 6.1, la transferencia de exergía que lo acompaña en este proceso a temperatura constante es

$$\left[\begin{array}{l}\text{Transferencia de exergía} \\ \text{que acompaña al calor}\end{array}\right] = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\frac{Q}{m}$$
$$= \left(1 - \frac{293{,}15\ \text{K}}{373{,}15\ \text{K}}\right)\left(2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$$
$$= 484\ \text{kJ/kg}$$

El signo positivo nos indica que la transferencia de exergía tiene la misma dirección que la transferencia de calor.

Como el proceso se desarrolla sin irreversibilidades, la destrucción de exergía será necesariamente nula. Esto puede verificarse insertando las tres cantidades calculadas en el balance de exergía correspondiente al proceso analizado y calculando A_d/m.

(b) Como los estados inicial y final coinciden con los del apartado (a), la variación de exergía del agua será idéntica. Además, como no existe intercambio de calor, no habrá transferencia de exergía asociada al calor. La transferencia de exergía que acompaña al trabajo es

$$\left[\begin{array}{l}\text{Transferencia de exergía} \\ \text{que acompaña al trabajo}\end{array}\right] = \frac{W}{m} - p_0 (v_g - v_f)$$

Con el valor para el trabajo neto calculado en el Ejemplo 6.2 y evaluando la variación en el volumen específico como en el apartado (a)

$$\left[\begin{array}{l}\text{Transferencia de exergía}\\ \text{que acompaña al trabajo}\end{array}\right] = -2087{,}56\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - \left(1{,}014 \times 10^5\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)\left(1{,}672\ \frac{\text{m}}{\text{kg}}\right)\left|\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{N}\cdot\text{m}}\right|$$

$$= -2257\ \text{kJ/kg}$$

El signo negativo nos indica que la transferencia neta de exergía que acompaña al trabajo se realiza hacia el sistema.

Finalmente, la destrucción de exergía podrá determinarse a partir del balance de exergía. Despejando la Ec. 7.11 para destrucción de exergía por unidad de masa

2 $$\frac{A_d}{m} = -\Delta a - \left[\frac{W}{m} - p_0(v_g - v_f)\right] = -484 - (-2257) = 1773\ \text{kJ/kg}$$

Los valores numéricos obtenidos pueden interpretarse como sigue: acompañando al flujo de trabajo se transfieren al sistema 2257 kJ/kg de exergía, de los cuales 1773 kJ/kg son destruidos a causa de las irreversibilidades, produciéndose un incremento neto en la exergía del sistema de sólo 484 kJ/kg.

---

1 Este ejemplo nos muestra que la variación de exergía durante un proceso está determinada únicamente por los estados inicial y final, mientras que los valores correspondientes a las transferencias de exergía y a la destrucción de exergía dependen de la naturaleza del proceso. No son, pues, propiedades.

2 De modo alternativo, el valor de la destrucción de exergía calculado en el apartado (b) también podría haberse determinado utilizando $A_d/m = T_0\,(\sigma/m)$, donde la entropía generada por unidad de masa, σ/m, podía obtenerse a partir de la solución del Ejemplo 6.2. Se deja como ejercicio.

Ejemplo 7.4

PROBLEMA BALANCE DE EXERGÍA EN UNA CAJA DE CAMBIOS

Para la caja de cambios de los Ejemplos 2.4 y 6.4 (a), hágase un balance completo de exergía de la potencia de entrada. Tómese $T_0 = 293$ K.

SOLUCIÓN

Conocido: Una caja de cambios opera en estado estacionario. Se conocen la potencia de entrada, la potencia de salida y el flujo de transferencia de calor. También se conoce la temperatura de la superficie externa de la caja.

Se debe hallar: Un análisis contable completo de la exergía de la potencia de entrada.

Datos conocidos y diagramas: Ver la Fig. E6.4*a*.

Consideraciones e hipótesis:

1. Ver la solución del Ejemplo 6.4*a*.
2. $T_0 = 293$ K.

Análisis: Puesto que el volumen de la caja de cambios es constante, el flujo de exergía transferida con la potencia, es decir, $(\dot{W} - p_0\,dV/dt)$, se reduce a la propia potencia. En consecuencia, la exergía se transfiere a la caja de cambios vía el eje de alta velocidad a un ritmo de 60 kW, igual a la potencia de entrada, y se transfiere al exterior vía el eje de baja velocidad a un ritmo igual a la potencia de salida, 58,8 kW. Además, se transfiere exergía al exterior acompañando al flujo de calor y se destruye exergía por las irreversibilidades dentro de la caja de cambios.

Calcularemos el flujo de exergía que acompaña al flujo de calor. Puesto que la temperatura T_0 en la superficie exterior de la caja de cambios es uniforme

$$\left[\begin{array}{c}\text{flujo de exergía transferida}\\ \text{acompañando al calor}\end{array}\right] = \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right)\dot{Q}$$

Con $\dot{Q} = -1{,}2$ kW y $T_f = 300$ K, del Ejemplo 6,4*a* y $T_0 = 293$ K

$$\left[\begin{array}{c}\text{flujo de exergía transferida}\\ \text{acompañando al calor}\end{array}\right] = \left(1 - \frac{293}{300}\right)(-1{,}2\ \text{kW})$$
$$= -0{,}03\ \text{kW}$$

donde el el signo menos indica transferencia de exergía *desde* el sistema.

1 En cuanto a la destrucción de exergía, se calcula con $\dot{A}_d = T_0\dot{\sigma}$, siendo $\dot{\sigma}$ la producción de entropía por unidad de tiempo. De la solución del Ejemplo 6.4*a*, $\dot{\sigma} = 4 \times 10^{-3}$ kW/K. Así

$$\begin{aligned}\dot{A}_d &= T_0\dot{\sigma}\\ &= (293\ \text{K})(4 \times 10^{-3}\ \text{kW/K})\\ &= 1{,}17\ \text{kW}\end{aligned}$$

El análisis se resume en el siguiente *balance contable* de exergía en términos de magnitudes de flujo de exergía por unidad de tiempo:

Entrada de exergía:	
eje de alta velocidad	60,00 kW (100%)
Distribución de exergía:	
2 • Salida de exergía	
eje de baja velocidad	58,80 kW (98%)
transferencia de calor	0,03 kW (0,05%)
• Destrucción de exergía	1,17 kW (1,95%)
	60,00 kW (100%)

1 La velocidad de destrucción de exergía puede calcularse de otra forma a partir del balance de exergía para el estado estacionario, Ec. 7.17. Se deja como ejercicio.

2 La diferencia entre las potencias de entrada y salida se debe, fundamentalmente, a la destrucción de exergía y, sólo en segundo lugar, a la exergía que acompaña al flujo de calor, que es pequeña por comparación. La transferencia de exergía al entorno que acompaña al calor tiene una utilidad potencial. El balance contable de exergía proporciona una imagen más clara del rendimiento que el balance de energía del Ejemplo 2.4, que ignora el efecto de las irreversibilidades dentro del sistema y sobrevalora la importancia de la transferencia de calor.

7.4 EXERGÍA DE FLUJO

El objetivo de la presente sección es desarrollar el concepto de *exergía de flujo*. Este concepto es importante para la introducción del balance de exergía para volúmenes de control que se presenta en la Sec. 7.5.

Cuando una masa fluye a través de la frontera de un volumen de control, hay una transferencia de exergía que acompaña a dicho flujo de masa. Además, hay una transfe-

rencia de exergía que acompaña al trabajo de flujo. La ***exergía de flujo específica*** es consecuencia de ambas y viene dada por

$$a_f = h - h_0 - T_0 (s - s_0) + \frac{C^2}{2} + gz \tag{7.20}$$

exergía de flujo específica

En la Ec. 7.20, h y s representan la entalpía y la entropía específicas, respectivamente, en la entrada o en la salida bajo análisis; h_0 y s_0 representan los respectivos valores de estas propiedades cuando se calculan en el estado muerto.

TRANSFERENCIA DE EXERGÍA QUE ACOMPAÑA AL TRABAJO DE FLUJO

Como paso previo a la deducción de la Ec. 7.20, es necesario contabilizar la transferencia de exergía que acompaña al trabajo de flujo como sigue.

Cuando se considera un flujo unidimensional, el trabajo a la entrada y a la salida del volumen de control, *el trabajo de flujo*, viene dado por $\dot{m}\,(pv)$, si se emplea como base de cálculo la unidad de tiempo, donde $\dot{m}$ es el flujo másico por unidad de tiempo, p es la presión, y v es el volumen específico a la entrada o salida (Sec. 4.2.1). El objetivo de la presente discusión es introducir la siguiente expresión, que contabiliza la transferencia de exergía que acompaña al trabajo de flujo:

$$\left[\begin{array}{l}\text{Transferencia de exergía por unidad de} \\ \text{tiempo que acompaña al trabajo de flujo}\end{array}\right] = \dot{m}(pv - p_0 v) \tag{7.21}$$

Vamos a desarrollar la Ec. 7.21 para el caso mostrado en la Fig. 7.6. La figura muestra un sistema cerrado que ocupa regiones diferentes en el instante t y en un instante posterior $t + \Delta t$. Durante el intervalo de tiempo Δt parte de la masa contenida inicialmente en la región etiquetada como *volumen de control* sale para rellenar una pequeña región del espacio adyacente al volumen de control, tal como se muestra en la Fig. 7.6*b*. Supondremos que el incremento de volumen del sistema cerrado en el intervalo de tiempo Δt es igual al volu-

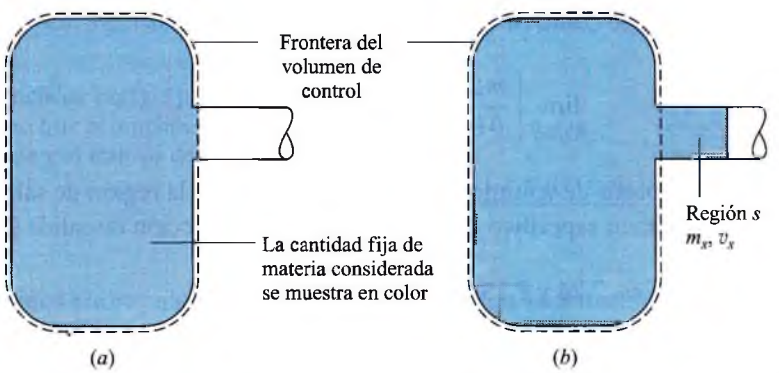


Figura 7.6 Ilustración utilizada para introducir el concepto de exergía de flujo. (*a*) Tiempo t. (*b*) Tiempo $t + \Delta t$.

men de la región s y, para mayor simplicidad, que el único trabajo intercambiado es el asociado a la variación de volumen. De acuerdo con la Ec. 7.13, la transferencia de exergía que acompaña al trabajo es

$$\left[\begin{array}{l}\text{Transferencia de exergía}\\ \text{que acompaña al trabajo}\end{array}\right] = W - p_0 \Delta V \tag{7.22a}$$

donde ΔV es la variación experimentada por el volumen del sistema. Dicha variación es igual al volumen de la región s. Por tanto, podemos escribir $\Delta V = m_s v_s$, donde m_s es la masa contenida en la región s, y v_s es su volumen específico, el cual se supondrá uniforme a lo largo y ancho de dicha región. A partir de esta expresión para ΔV, la Ec. 7.22a puede escribirse como

$$\left[\begin{array}{l}\text{Transferencia de exergía}\\ \text{que acompaña al trabajo}\end{array}\right] = W - m_s (p_0 v_s) \tag{7.22b}$$

La Ec. 7.22b puede transformarse en una expresión equivalente en términos de potencia dividiendo todos sus términos por el intervalo de tiempo Δt y tomando el límite cuando Δt tiende a cero. De esta forma

$$\left[\begin{array}{l}\text{Transferencia de exergía por unidad}\\ \text{de tiempo que acompaña al trabajo}\end{array}\right] = \lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{W}{\Delta t}\right) - \lim_{\Delta t \to 0}\left[\frac{m_s}{\Delta t}(p_0 v_s)\right] \tag{7.23}$$

En el límite cuando Δt se aproxima a cero, las fronteras del sistema cerrado y del volumen de control coinciden. De acuerdo con esto, en el límite la transferencia de energía por unidad de tiempo por trabajo desde el sistema cerrado es también la transferencia de energía por unidad de tiempo por trabajo desde el volumen de control. Para el caso analizado el único trabajo intercambiado por el volumen de control es el trabajo de flujo. Por tanto, el primer término del segundo miembro de la Ec. 7.23 puede escribirse como

$$\lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{W}{\Delta t}\right) = \dot{m}_s (p_s v_s) \tag{7.24}$$

donde $\dot{m}_s$ es el flujo másico por unidad de tiempo que abandona el volumen de control. En el límite cuando Δt se aproxima a cero, el segundo término del segundo miembro de la Ec. 7.23 puede escribirse como

$$\lim_{\Delta t \to 0}\left[\frac{m_s}{\Delta t}(p_0 v_s)\right] = \dot{m}_s (p_0 v_s) \tag{7.25}$$

En este límite, la hipótesis de volumen específico uniforme en la región de salida equivale a la hipótesis de volumen específico uniforme a través de la sección de salida (flujo unidimensional).

Sustituyendo las Ecs. 7.24 y 7.25 en la Ec. 7.23 nos da

$$\begin{aligned}\left[\begin{array}{l}\text{Transferencia de exergía por unidad de}\\ \text{tiempo que acompaña al trabajo de flujo}\end{array}\right] &= \dot{m}_s(p_s v_s) - \dot{m}_s(p_0 v_s)\\ &= \dot{m}_s(p_s v_s - p_0 v_s)\end{aligned} \tag{7.26}$$

Extendiendo el razonamiento aquí presentado, puede demostrarse que una expresión con la misma forma que la Ec. 7.26 representa la transferencia de exergía que acompaña al trabajo de flujo correspondiente a las entradas del volumen de control. Este resultado general aplicable tanto a las entradas como a las salidas es el recogido por la Ec. 7.21.

DESARROLLO DEL CONCEPTO DE EXERGÍA DE FLUJO

Una vez introducida la expresión de la transferencia de exergía que acompaña al trabajo de flujo, centraremos nuestra atención sobre el concepto de exergía de flujo. Cuando la materia fluye a través de la frontera de un volumen de control, existirá una transferencia de energía asociada igual a

$$\left[\begin{array}{l}\text{Transferencia de energía por unidad de}\\ \text{tiempo que acompaña al flujo de masa}\end{array}\right] = \dot{m}e$$
$$= \dot{m}\left(u + \frac{C^2}{2} + gz\right) \qquad (7.27)$$

donde e es la energía específica evaluada en la entrada o salida bajo consideración. Asimismo, cuando la masa entra o sale de un volumen de control, se produce una transferencia de exergía asociada igual a

$$\left[\begin{array}{l}\text{Transferencia de exergía por unidad de}\\ \text{tiempo que acompaña al flujo de masa}\end{array}\right] = \dot{m}a$$
$$= \dot{m}[(e - u_0) + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0)] \qquad (7.28)$$

donde a es la exergía específica en la entrada o salida bajo estudio. Al escribir las Ecs. 7.27 y 7.28 se ha considerado la hipótesis de flujo unidimensional. Además de una transferencia de exergía asociada al flujo de masa, también se produce simultáneamente una transferencia de exergía que acompaña al trabajo de flujo en las zonas de la frontera a través de las cuales la masa entra al volumen de control o lo abandona. Las transferencias de exergía que acompañan al trabajo de flujo vienen dadas por la Ec. 7.21.

Como las transferencias de exergía que acompañan al flujo de masa y trabajo de flujo ocurren en las zonas de la frontera donde la masa entra al volumen de control o lo abandona, resultará conveniente el uso de una expresión simple que nos dé la suma de ambos efectos. Por tanto, a partir de las Ecs. 7.21 y 7.28, escribiremos:

$$\left[\begin{array}{l}\text{Transferencia de exergía por unidad}\\ \text{de tiempo que acompaña al flujo}\\ \text{de masa y al trabajo de flujo}\end{array}\right] = \dot{m}[a + (pv - p_0v)]$$
$$= \dot{m}[\underline{(e - u_0) + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0)}$$
$$\underline{+ (pv - p_0v)}] \qquad (7.29)$$

Los términos subrayados en la Ec. 7.29 representan la transferencia de exergía, por unidad de masa, que acompaña al flujo de masa y al trabajo de flujo, respectivamente. A la suma de los términos subrayados se la denomina *exergía de flujo específica* a_f

$$a_f = (e - u_0) + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0) + (pv - p_0v) \qquad (7.30a)$$

La exergía de flujo específica puede escribirse de una manera más conveniente para los cálculos introduciendo $e = u + C^2/2 + gz$ en la Ec. 7.30a y simplificando, para obtener

$$a_f = \left(u + \frac{C^2}{2} + gz - u_0\right) + (pv - p_0 v_0) - T_0(s - s_0)$$
$$= (u + pv) - (u_0 + p_0 v_0) - T_0(s - s_0) + \frac{C^2}{2} + gz \qquad (7.30b)$$

Finalmente, con $h = u + pv$ y $h_0 = u_0 + p_0 v_0$, la Ec. 7.30b se transforma en la Ec. 7.20, que es el principal resultado de esta sección. La Ec. 7.20 se utiliza en la próxima sección, donde se formula el balance de exergía para volúmenes de control.

Comparando el desarrollo ahora realizado con el de la Sec. 4.2 vemos que la exergía de flujo aquí definida juega un papel similar al que jugaba la entalpía en el desarrollo del balance de energía para volúmenes de control, teniendo ambas propiedades una interpretación similar: cada una de ellas es la suma de dos términos, asociado el primero al flujo de masa (energía interna específica para la entalpía y exergía específica para la exergía de flujo) y el segundo al trabajo de flujo en la entrada o salida bajo consideración.

7.5 BALANCE DE EXERGÍA PARA VOLÚMENES DE CONTROL

En esta sección, el balance de exergía se extiende a una expresión aplicable a volúmenes de control. Esta formulación es, en general, la más útil para el análisis de los sistemas energéticos en ingeniería.

FORMA GENERAL

La expresión general del balance de exergía para volúmenes de control puede obtenerse mediante un procedimiento similar al empleado en las Secs. 4.1 y 4.2, donde se obtenían las expresiones generales de los balances de materia y energía para volúmenes de control a partir de los balances para sistemas cerrados. Sin embargo, al igual que para el desarrollo de la expresión general del balance de entropía para volúmenes control (Sec. 6.6), procederemos ahora a una deducción menos formal, y con este objeto modificaremos el balance para sistemas cerrados, (Ec. 7.17), contabilizando también las transferencias de exergía que acompañan a los flujos de masa y trabajos de flujo en las entradas y salidas. El resultado es el ***balance de exergía para volúmenes de control***

balance de exergía para volúmenes de control

$$\underbrace{\frac{dA_{vc}}{dt}}_{\substack{\text{Variación de exergía por unidad de tiempo}}} = \underbrace{\sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right)\dot{Q}_j - \left(\dot{W}_{vc} - p_0 \frac{dV_{vc}}{dt}\right) + \sum_e \dot{m}_e a_{f_e} - \sum_s \dot{m}_s a_{f_s}}_{\text{Transferencia de exergía por unidad de tiempo}} - \underbrace{\dot{A}_d}_{\substack{\text{Flujo de exergía destruida por unidad de tiempo}}} \qquad (7.31)$$

Como en los balances para volúmenes de control considerados hasta ahora, el subíndice e se aplica a los flujos másicos de entrada y el subíndice s a los flujos de salida.

En la Ec. 7.31 el término dA_{vc}/dt refleja la variación por unidad de tiempo de la exergía acumulada en el volumen de control. El término $\dot{Q}_j$ representa la velocidad de transferencia de calor a través de una parte de la frontera donde la temperatura instantánea es T_j. La transferencia de exergía asociada viene dada por $(1 - T_0/T_j)\,\dot{Q}_j$. El término $\dot{W}_{vc}$ representa

la velocidad de intercambio de energía por trabajo *excluyendo al trabajo de flujo*. La transferencia de exergía asociada viene dada por $(\dot{W}_{vc} - p_0\, dV_{vc}/dt)$, donde dV_{vc}/dt es la variación de volumen por unidad de tiempo del volumen de control. El término $\dot{m}_e a_{f_e}$ representa la transferencia de exergía por unidad de tiempo que acompaña al flujo de masa y al trabajo de flujo en la entrada e. De modo similar, $\dot{m}_s a_{f_s}$ representa la transferencia de exergía por unidad de tiempo que acompaña al flujo de masa y al trabajo de flujo en la salida s. Las exergías de flujo a_{f_e} y a_{f_s} que aparecen en estas ecuaciones se calculan a partir de la Ec. 7.21. Al escribir la Ec. 7.31 se supone flujo unidimensional en los lugares donde la masa entra y sale. Finalmente, el término $\dot{A}_d$ representa la destrucción de exergía por unidad de tiempo a causa de las irreversibilidades *internas* del volumen de control.

EXPRESIONES PARA ESTADO ESTACIONARIO

Como una gran parte de los análisis en ingeniería se realizan sobre volúmenes de control en estado estacionario, resultará conveniente desarrollar las formas correspondientes al balance de exergía para este caso particular. En estado estacionario $dA_{vc}/dt = dV_{vc}/dt = 0$, y por tanto la Ec. 7.31 se reduce al ***balance de exergía en estado estacionario***

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right)\dot{Q}_j - \dot{W}_{vc} + \sum_e \dot{m}_e a_{f_e} - \sum_s \dot{m}_s a_{f_s} - \dot{A}_d \qquad (7.32a)$$

balance de exergía en estado estacionario

Esta ecuación establece que la exergía debe transferirse hacia el volumen de control a *mayor* velocidad que cuando se transfiere desde el mismo, siendo la diferencia igual a la velocidad con que se destruye la exergía dentro del volumen de control a causa de las irreversibilidades.

La Ec. 7.32a puede expresarse en forma más compacta como

$$0 = \sum_j \dot{A}_{qj} - \dot{W}_{vc} + \sum_e \dot{A}_{f_e} - \sum_s \dot{A}_{f_s} - \dot{A}_d \qquad (7.32b)$$

donde

$$\dot{A}_{qj} = \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right)\dot{Q}_j \qquad (7.33)$$

$$\dot{A}_{f_e} = \dot{m}_e a_{f_e} \qquad (7.34a)$$

$$\dot{A}_{f_s} = \dot{m}_s a_{f_s} \qquad (7.34b)$$

son transferencias de exergía. En estado estacionario, la transferencia de exergía por unidad de tiempo que acompaña a la potencia $\dot{W}_{vc}$ es la propia potencia.

Si sólo hay una entrada y una salida, representadas por 1 y 2, respectivamente, la Ec. 7.32a se simplifica para dar

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right)\dot{Q}_j - \dot{W}_{vc} + \dot{m}(a_{f1} - a_{f2}) - \dot{A}_d \qquad (7.35)$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico. El término $(a_{f1} - a_{f2})$ puede evaluarse utilizando la Ec. 7.20,

$$a_{f1} - a_{f2} = (h_1 - h_2) - T_0(s_1 - s_2) + \frac{C_1^2 - C_2^2}{2} + g(z_1 - z_2) \qquad (7.36)$$

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos muestran la forma de utilizar los balances de materia, energía y exergía para el análisis de volúmenes de control en estado estacionario. El manejo adecuado de las tablas de datos termodinámicos también desempeña un papel importante a la hora de alcanzar las soluciones. Cuando la destrucción de exergía $\dot{A}_d$ deba ser calculada, podrá hacerse a través del balance de exergía o a partir de $\dot{A}_d = T_0 \dot{\sigma}_{vc}$, donde $\dot{\sigma}_{vc}$ es la velocidad de generación de entropía que puede determinarse a partir del balance de entropía. El segundo de estos procedimientos requiere normalmente menos esfuerzo de cálculo de propiedades.

Con el enfoque energético, la expansión de un gas a través de una válvula (proceso de estrangulación, Sec. 4.3) sucede sin pérdidas. Sin embargo, como se ve en el siguiente ejemplo, una válvula es un lugar de ineficiencia termodinámica cuantificada por la destrucción de exergía.

Ejemplo 7.5

PROBLEMA DESTRUCCIÓN DE EXERGÍA EN UNA VÁLVULA DE ESTRANGULACIÓN

Un flujo de calor sobrecalentado a 30 bar y 280°C entra a una válvula y sale de ella a una presión de 5 bar tras sufrir un proceso de estrangulación. Determínense las exergías de flujo específicas a la entrada y a la salida así como la irreversibilidad, todas ellas en kJ/kg. Hágase $T_0 = 25°C$, $p_0 = 1$ atm.

SOLUCIÓN

Conocido: El vapor de agua sufre un proceso de estrangulación al atravesar una válvula. Se conocen o el estado de entrada y la presión de salida.

Se debe hallar: La exergía de flujo específica del vapor de agua a la entrada y a la salida de la válvula y la destrucción de exergía por unidad de masa.

Datos conocidos y diagramas:

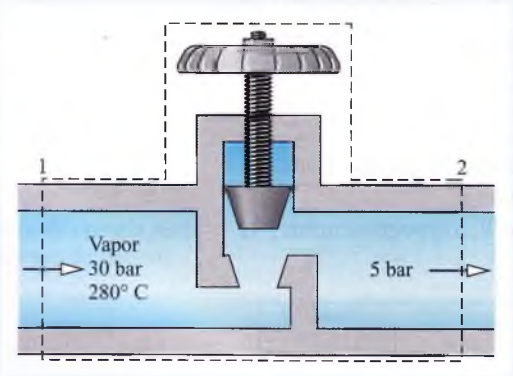


Figura E.7.5

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura opera en situación estacionaria.
2. Para el proceso de estrangulación, $\dot{Q}_{vc} = \dot{W}_{vc} = 0$, y las variaciones de energía cinética y potencial pueden despreciarse.
3. $T_0 = 25°C$ y $p_0 = 1$ atm.

Análisis: El estado a la entrada está especificado. El estado a la salida puede calcularse por reducción del balance de energía para obtener

$$h_2 = h_1$$

Por tanto, el estado a la salida queda determinado por p_2 y h_2. A partir de la Tabla A–4, $h_1 = 2941{,}3$ kJ/kg, $s_1 = 6{,}4462$ kJ/kg·K. Interpolando a una presión de 5 bar con $h_2 = h_1$, la entropía específica a la salida es $s_2 = 7{,}2333$ kJ/kg·K. Evaluando h_0 y s_0 para el líquido saturado a T_0, Tabla A–2, nos da $h_0 = 104{,}88$ kJ/kg, $s_0 = 0{,}3674$ kJ/kg·K.

Despreciando $C^2/2$ y gz, la exergía de flujo específica se obtiene a partir de la Ec. 7.20 como

$$a_f = h - h_0 - T_0 (s - s_0)$$

Sustituyendo valores en esta expresión, la exergía de flujo específica a la entrada es

$$a_{f1} = (2941{,}3 - 104{,}88) - 298\ (6{,}4462 - 0{,}3674) = 1024{,}9 \text{ kJ/kg}$$

Y a la salida

$$a_{f2} = (2941{,}3 - 104{,}88) - 298\ (7{,}2333 - 0{,}3674) = 790{,}4 \text{ kJ/kg}$$

Con las hipótesis planteadas, la expresión de velocidad del balance de exergía, Ec. 7.35, se reduce a

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right)^{0} \dot{Q}_j - \dot{W}_{vc}^{0} + \dot{m}(a_{f1} - a_{f2}) - \dot{A}_d$$

Dividiendo por el flujo másico, la exergía destruida por unidad de flujo másico será

1 $$\frac{\dot{A}_d}{\dot{m}} = (a_{f1} - a_{f2})$$

Sustituyendo

2 $$\frac{\dot{A}_d}{\dot{m}} = 1024{,}9 - 790{,}4 = 234{,}5 \text{ kJ/kg}$$

---

1 Como $h_1 = h_2$, la expresión para la destrucción de exergía desarrollada en la solución se reduce a

$$\frac{\dot{A}_d}{\dot{m}} = T_0(s_2 - s_1)$$

Así, la destrucción de exergía puede determinarse conociendo solamente T_0 y las entropías específicas s_1 y s_2. La ecuación anterior puede obtenerse alternativamente a partir de la relación $\dot{A}_d = T_0\,\dot{\sigma}_{vc}$, calculando el valor de la velocidad de producción de entropía $\dot{\sigma}_{vc}$ mediante el balance de entropía.

2 En un proceso irreversible se conserva la energía pero se destruye la exergía. El origen de la destrucción de exergía es la expansión incontrolada que se produce.

Aunque desde una perspectiva del balance de energía los intercambiadores de calor operan sin pérdidas si olvidamos las fugas, hay un punto de ineficiencia termodinámica cuantificada por la exergía destruida, como se muestra en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 7.6

PROBLEMA DESTRUCCIÓN DE EXERGÍA EN UN INTERCAMBIADOR DE CALOR

1 En un intercambiador de calor de superficie a contracorriente que opera en estado estacionario, uno de los flujos es aire comprimido que entra a 610 K y 10 bar y sale a 860 K y 9,7 bar. El otro flujo consiste en gases de combustión calientes que entran a 1020 K y 1,1 bar y salen a 1 bar. Cada corriente tiene un flujo másico de 90 kg/s. Pueden olvidarse las pérdidas de calor al ambiente por la envolvente exterior y son despreciables las variaciones en las energías cinética o potencial. Considerando que la corriente de gases de la combustión tiene propiedades de aire, y usando el modelo de gas ideal para ambos flujos, determínese para el intercambiador de calor

(a) la temperatura de salida de los gases de combustión, en K,

(b) la variación neta de exergía de flujo entre entrada y salida para cada corriente, en MW,

(c) la exergía destruida por unidad de tiempo, en MW.

Tómese $T_0 = 300$ K, $p_0 = 1$ bar.

SOLUCIÓN

Conocido: La figura proporciona información sobre un intercambiador a contracorriente que opera en estado estacionario.

Se debe hallar: La temperatura de salida de los gases de combustión, la variación de exergía de flujo por unidad de tiempo entre la entrada y la salida para cada corriente, y la exergía destruida por unidad de tiempo en el intercambiador de calor.

Datos conocidos y diagramas:

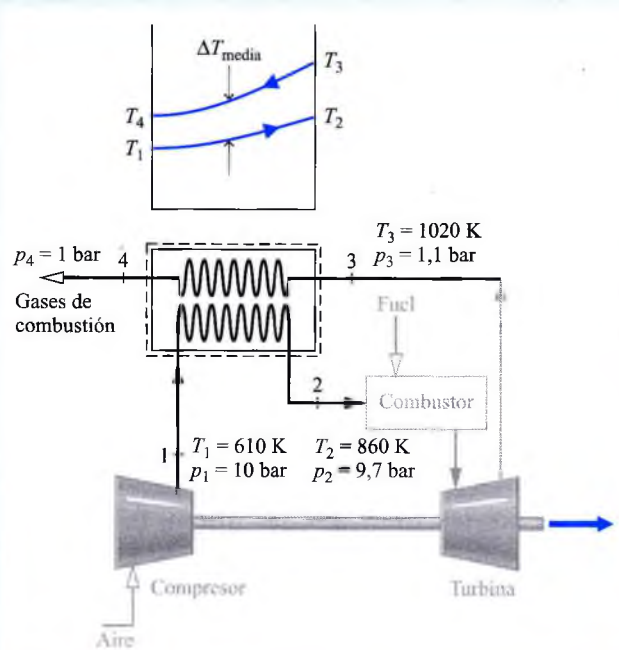


Figura E.7.6

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control recogido en la figura se encuentra en estado estacionario.

2. Para el volumen de control, $\dot{Q}_{vc} = 0$, $\dot{W}_{vc} = 0$, y no hay variaciones en EC o EP entre entradas y salidas.
3. Cada corriente tiene propiedades de aire como gas ideal.
4. $T_0 = 300$ K, $p_0 = 1$ bar.

Análisis:

(a) La temperatura T_4 de salida de los gases de combustión puede calcularse con el balance simplificado de masa y energía para el volumen de control en estado estacionario:

$$0 = \underline{\dot{Q}_{vc}} - \underline{\dot{W}_{vc}} + \dot{m}\left[(h_1 - h_2) + \underline{\left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right)} + \underline{g(z_1 - z_2)}\right] + \dot{m}\left[(h_3 - h_4) + \underline{\left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right)} + \underline{g(z_3 - z_4)}\right]$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico idéntico para las dos corrientes. Los términos subrayados se anulan por la segunda hipótesis, quedando

$$0 = \dot{m}(h_1 - h_2) + \dot{m}(h_3 - h_4)$$

Dividiendo por $\dot{m}$ y despejando h_4

$$h_4 = h_3 + h_1 - h_2$$

De la Tabla A-22: $h_1 = 617{,}53$ kJ/kg, $h_2 = 888{,}27$ kJ/kg, $h_3 = 1068{,}89$ kJ/kg. Sustituyendo valores

$$h_4 = 1068{,}89 + 617{,}53 - 888{,}27 = 798{,}15 \text{ kJ/kg}$$

Interpolando en la Tabla A-22 se obtiene $T_4 = 778$ K (505°C).

(b) La variación neta por unidad de tiempo en la exergía de flujo entre entrada y salida para la corriente de aire puede calcularse con la Ec. 7.36, despreciando efectos cinéticos y de gravedad. Con la Ec. 6.21a y los datos de la Tabla A-22

$$\begin{aligned}
\dot{m}(a_{f2} - a_{f1}) &= \dot{m}\left[(h_2 - h_1) - T_0(s_2 - s_1)\right] \\
&= \dot{m}\left[(h_2 - h_1) T_0\left(s_2^\circ - s_1^\circ - R \ln \frac{p_2}{p_1}\right)\right] \\
&= 90 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\left[(888{,}27 - 617{,}53)\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 300 \text{ K}\left(2{,}79783 - 2{,}42644 - \frac{8{,}314}{28{,}97} \ln \frac{9{,}7}{10}\right)\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right] \\
&= 14{,}103 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}\left|\frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}}\right| = 14{,}1 \text{ MW}
\end{aligned}$$

Así, cuando el aire pasa de 1 a 2, su exergía de flujo *aumenta*.

De modo similar, la variación en la exergía de flujo entre entrada y salida para los gases de combustión es

$$\begin{aligned}
\dot{m}(a_{f4} - a_{f3}) &= \dot{m}\left[(h_4 - h_3) T_0\left(s_4^\circ - s_3^\circ - R \ln \frac{p_4}{p_3}\right)\right] \\
&= 90 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\left[(798{,}15 - 1068{,}89 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 300 \text{ K}\left(2{,}68769 - 2{,}99034 - \frac{8{,}314}{28{,}97} \ln \frac{9{,}7}{10}\right)\frac{1}{1{,}1}\right] \\
&= 16{,}934 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}\left|\frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}}\right| = 16{,}93 \text{ MW}
\end{aligned}$$

Así, cuando dichos gases pasan de 3 a 4 su exergía de flujo *disminuye*.

(c) El ritmo de destrucción de exergía dentro del volumen de control puede calcularse a partir del balance de exergía por unidad de tiempo

$$0 = \sum_j \left(1 - \cancel{\frac{T_0}{T_j}}^{0}\right) \dot{Q}_j - \cancel{\dot{W}_{vc}}^{0} + \dot{m}(a_{f1} - a_{f2}) + \dot{m}(a_{f3} - a_{f4}) - \dot{A}_d$$

Resolviendo para $\dot{A}_d$ y sustituyendo los valores conocidos

$$\begin{aligned}\dot{A}_d &= \dot{m}(a_{f1} - a_{f2}) + \dot{m}(a_{f3} - a_{f4}) \\ &= (-14{,}1 \text{ MW}) + (16{,}93 \text{ MW}) = 2{,}83 \text{ MW}\end{aligned}$$

4 Comparando resultados vemos que aunque las variaciones de energía coinciden, el aumento de exergía en la corriente de aire es menor que la reducción de exergía en los gases de combustión. La diferencia se debe a la destrucción de exergía. La energía se conserva, pero la exergía no.

---

1 Los intercambiadores de calor de este tipo se conocen como *regeneradores* (ver Sec. 9.7).

2 La variación de temperatura para cada una de las corrientes que atraviesa el intercambiador se representa en el diagrama.

3 Otra forma de calcular la exergía destruida es utilizando $\dot{A}_d = T_0 \dot{\sigma}_{vc}$, donde $\dot{\sigma}_{vc}$ es el ritmo de producción de entropía calculado con el balance de entropía. Se deja como ejercicio.

4 La exergía es destruida por las irreversibilidades asociadas con el rozamiento de los fluidos y la transferencia de calor entre corrientes. El descenso de presión en las corrientes es un indicador de la irreversibilidad por rozamiento. La diferencia de temperaturas entre ambas corrientes es un indicador de la irreversibilidad de la transferencia de calor.

Los dos próximos ejemplos proporcionan muestras adicionales de la *contabilidad de la exergía*. El primero analiza una turbina de vapor con pérdidas de calor.

Ejemplo 7.7

PROBLEMA CÁLCULO EXERGÉTICO EN UNA TURBINA DE VAPOR

Un flujo de vapor de agua entra a una turbina con una presión de 30 bar, una temperatura de 400°C, y una velocidad de 160 m/s. El vapor sale saturado a 100°C, y a una velocidad de 100 m/s. En estado estacionario, la turbina produce 540 kJ de trabajo por cada kilogramo de vapor que la atraviesa. La transferencia de calor entre la turbina y el entorno ocurre a una temperatura media de la superficie externa igual a 350 K. Desarrolle un cálculo detallado de la exergía *neta* que aporta el vapor al volumen de control por unidad de masa de vapor que atraviesa la turbina, en kJ/kg. Despréciese la variación de energía potencial entre la entrada y la salida. Hágase $T_0 = 25°C$ y $p_0 = 1$ atm.

SOLUCIÓN

Conocido: Vapor de agua se expande a través de una turbina de la que se conocen las condiciones de operación en estado estacionario.

Se debe hallar: Un balance contable de exergía detallado para la exergía neta aportada por el vapor al volumen de control, por unidad de masa circulante.

Datos conocidos y diagramas: Véase la Fig. E6.6.

Consideraciones e hipótesis:

1. La turbina opera en estado estacionario.
2. El intercambio de calor entre la turbina y su entorno tiene lugar a una temperatura conocida.
3. La variación de energía potencial entre la entrada y la salida es despreciable.
4. $T_0 = 25°C$, $p_0 = 1$ atm.

Análisis: La exergía neta aportada por unidad de masa del vapor se obtiene a partir de la Ec. 7.36

$$a_{f1} - a_{f2} = (h_1 - h_2) - T_0(s_1 - s_2) + \left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{2}\right)$$

donde se ha despreciado el término de energía potencial de acuerdo con la hipótesis 3. A partir de la Tabla A–4: $h_1 = 3230{,}9$ kJ/kg, $s_1 = 6{,}9212$ kJ/kg·K. A partir de la Tabla A–2: $h_2 = 2676{,}1$ kJ/kg, $s_2 = 7{,}3549$ kJ/kg·K. En consecuencia

$$\begin{aligned} a_{f1} - a_{f2} &= \left[(3230{,}9 - 2676{,}1) - 298(6{,}9212 - 7{,}3549) + \frac{(160)^2 - (100)^2}{2(10^3)}\right] \\ &= 691{,}84 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

Esta exergía puede también calcularse en términos de transferencias de exergía que acompaña al trabajo y al calor en el volumen de control y de la exergía destruida dentro del volumen de control. En estado estacionario, la transferencia de exergía que acompaña al trabajo es el propio trabajo, es decir, $\dot{W}_{vc}/\dot{m} = 540$ kJ/kg. La cantidad $\dot{Q}_{vc}/\dot{m}$ se ha calculado en la solución del Ejemplo 6.6, a partir de los balances de materia y energía para el estado estacionario: $\dot{Q}_{vc}/\dot{m} = -22{,}6$ kJ/kg. La correspondiente transferencia de exergía es:

$$\begin{aligned} \frac{\dot{A}_q}{\dot{m}} &= \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right)\left(\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}}\right) \\ &= \left(1 - \frac{298}{350}\right)\left(-22{,}6\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) \\ &= -3{,}36\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \end{aligned}$$

donde T_f es la temperatura en la frontera del sistema por la que se produce la transferencia de calor.

La destrucción de exergía puede obtenerse reordenando el balance de exergía en estado estacionario, Ec. 7.35, para tener

$$\frac{\dot{A}_d}{\dot{m}} = \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right)\left(\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}}\right) - \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} + (a_{f1} - a_{f2})$$

Sustituyendo valores

$$\frac{\dot{A}_d}{\dot{m}} = -3{,}36 - 540 + 691{,}84 = 148{,}48 \text{ kJ/kg}$$

Los valores de las exergías determinados en la resolución del problema pueden resumirse como sigue en un *balance contable*

Exergía neta suministrada por el vapor:	691,84 kJ/kg	(100%)
Distribución de esta exergía:		
• Exergía cedida al exterior:		
por trabajo	540,00 kJ/kg	(78,05%)
por transferencia de calor	3,36 kJ/kg	(0,49%)
• Exergía destruida	148,48 kJ/kg	(21,46%)
	691,84 kJ/kg	(100,00%)

Nótese que la transferencia de exergía que acompaña a las pérdidas de calor es pequeña en relación con los otros términos.

---

1 La exergía destruida puede determinarse también empleando $\dot{A}_d = T_0 \dot{\sigma}_{vc}$, donde $\dot{\sigma}_{vc}$ es la entropía generada por unidad de tiempo deducida a partir del balance de entropía. La solución del Ejemplo 6.6 nos da que $\dot{\sigma}_{vc}/\dot{m} = 0{,}4789$ kJ/kg·K.

El siguiente ejemplo muestra el uso del balance de exergía para identificar alguna de las opciones que hay para mejorar el rendimiento termodinámico.

Ejemplo 7.8

PROBLEMA CÁLCULO EXERGÉTICO EN UN SISTEMA DE RECUPERACIÓN DE CALOR

Considérese el sistema del Ej. 4.10 como una opción a estudio para aprovechar los productos de la combustión eliminados en un proceso industrial.

(a) Desarrolle un balance detallado de la exergía *neta* aportada por los productos de la combustión.

(b) Discuta las implicaciones de diseño derivadas de los resultados.

SOLUCIÓN

Conocido: Se proporcionan datos sobre la operación en estado estacionario de un generador de vapor por recuperación de calor y una turbina.

Se debe hallar: Un balance detallado de la exergía *neta* aportada por los productos de combustión, analizando las implicaciones para el diseño.

Datos conocidos y diagramas:

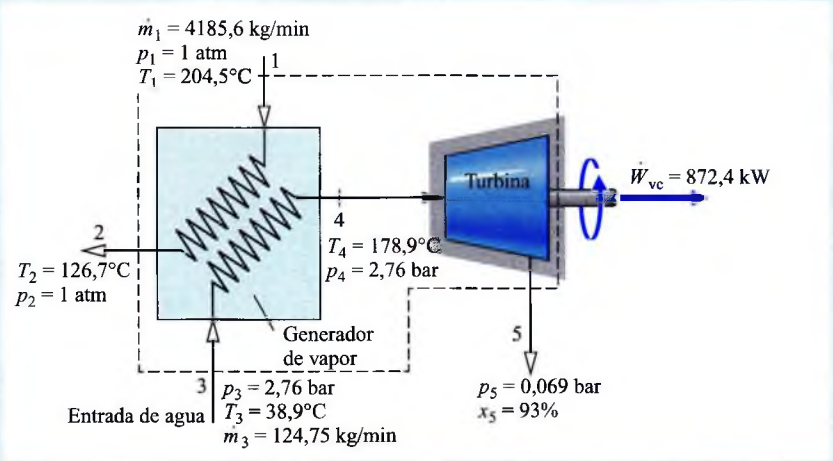


Figura E.7.8

Consideraciones e hipótesis:

1. Véase la solución del Ejemplo 4.10.
2. $T_0 = 298$ K.

Análisis:

(a) Empezaremos determinando la exergía neta por unidad de tiempo aportada al volumen de control. Aplicando a los gases de combustión el modelo de gas ideal, el balance neto se calcula con la Ec. 7.36 junto con la Ec. 6.21a

$$\dot{m}_1 [a_{f1} - a_{f2}] = \dot{m}_1 [h_1 - h_2 - T_0 (s_1 - s_2)]$$

$$= \dot{m}_1 \left[h_1 - h_2 - T_0 \left(s_1^\circ - s_2^\circ - R \ln \frac{p_1}{p_2} \right) \right]$$

Con los datos de la Tabla A-22: $h_1 = 480{,}23$ kJ/kg, $h_2 = 400{,}98$ kJ/kg, $s_1^\circ = 2{,}1725$ kJ/kg·K, $s_2^\circ = 1{,}9919$ kJ/kg·K y $p_1 = p_2$, tenemos

$$\dot{m}_1 [a_{f1} - a_{f2}] = 4185{,}6 \frac{\text{kg}}{\text{min}} \left[(480{,}23 - 400{,}98) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 298 \text{ K} (2{,}1725 - 1{,}9919) \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

$$= 1774{,}10 \text{ kW}$$

A continuación determinaremos la exergía extraída por unidad de tiempo del volumen de control. La cantidad extraída del volumen de control en forma de flujo de trabajo por unidad de tiempo es 872,4 kW, como indica el diagrama. Además, la corriente de vapor se lleva una exergía neta por unidad de tiempo dada por

$$\dot{m}_3 [a_{f5} - a_{f3}] = \dot{m}_3 [h_5 - h_3 - T_0 (s_5 - s_3)]$$

De la Tabla A-2: $h_3 \approx h_f\,(38{,}9°\text{C}) = 162{,}82$ kJ/kg, $s_3 \approx s_f\,(38{,}9°\text{C}) = 0{,}5573$ kJ/kg·K. A partir de los datos de saturación para 0,069 bar (Tabla A-3), con $x_5 = 0{,}93$, se tiene: $h_5 = 2403{,}2$ kJ/kg·K y $s_5 = 7{,}7406$ kJ/kg·K. Sustituyendo valores

$$\dot{m}_3 [a_{f5} - a_{f3}] = 124{,}75 \frac{\text{kg}}{\text{min}} \left[(2403{,}2 - 162{,}82) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 298 \text{ K} (7{,}7406 - 0{,}5573) \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

$$= 207{,}4 \text{ kW}$$

En cuanto a la exergía destruida en el generador de recuperación, puede calcularse mediante un balance de exergía aplicado al volumen de control que contiene el generador de vapor. Es decir

$$0 = \sum_j \left(1 - \cancel{\frac{T_0}{T_j}}^{\,0}\right) \dot{Q}_j - \cancel{\dot{W}_{vc}}^{\,0} + \dot{m}_1(a_{f1} - a_{f2}) + \dot{m}_3(a_{f3} - a_{f4}) - \dot{A}_d$$

Calculando $(a_{f3} - a_{f4})$ con la Ec. 7.36 y despejando $\dot{A}_d$

$$\dot{A}_d = \dot{m}_1(a_{f1} - a_{f2}) + \dot{m}_3[h_3 - h_4 - T_0(s_3 - s_4)]$$

El primer término del segundo miembro se ha calculado antes. Entonces, con $h_4 = 2822{,}8$ kJ/kg y $s_4 = 7{,}2582$ kJ/kg·K a 178,9°C, 2,76 bar (Tabla A-4) y los valores previos determinados para h_3 y s_3

$$\dot{A}_d = 1774{,}10 \text{ kW} + 124{,}75 \frac{\text{kg}}{\text{min}}\left[(162{,}82 - 2822{,}8)\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 298 \text{ K}\,(0{,}5573 - 7{,}2582)\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right]$$

$$= 395{,}34 \text{ kW}$$

Finalmente, la exergía destruida en la turbina puede calcularse con un balance de exergía aplicado al volumen de control que contiene a la turbina. Es decir,

$$0 = \sum_j \left(1 - \cancel{\frac{T_0}{T_j}}^{\,0}\right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{vc} + \dot{m}_4[a_{f4} - a_{f5}] - \dot{A}_d$$

Para resolver $\dot{A}_d$ debe calcularse $(a_{f4} - a_{f5})$ con la Ec. 7.36 y, con los valores calculados antes, tendremos

$$\dot{A}_d = -\dot{W}_{vc} + \dot{m}_4[h_4 - h_5 - T_0(s_4 - s_5)]$$

$$= -872{,}4 \text{ kW} + 124{,}75 \frac{\text{kg}}{\text{min}}\left[(2822{,}8 - 2403{,}2)\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 298 \text{ K}\,(7{,}2582 - 7{,}7406)\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right]\left|\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}\right|$$

$$= 298{,}9 \text{ kW}$$

El análisis queda resumido en el balance contable siguiente, expresado en términos de cantidades de exergía por unidad de tiempo:

Aporte neto de exergía:	1774,10 kW	(100,00%)
Distribución de la exergía:		
• Exergía obtenida:		
potencia producida	872,4 kW	(49,17%)
flujo de agua	207,4 kW	(11,69%)
• Exergía destruida		
en el generador de recuperación	395,34 kW	(22,28%)
en la turbina	298,9 kW	(16,85%)
	1774,1 kW	(100,00%)

(b) El balance contable anterior sugiere una opción para mejorar el rendimiento *termodinámico* porque casi el 50% de la exergía aportada es destruida por las irreversibilidades o expulsada por la corriente de agua. Un mejor rendimiento termodinámico podría obtenerse con un cambio en el diseño. Por ejemplo, podríamos reducir las irreversibilidades en la transferencia de calor con una menor diferencia de temperaturas entre corrientes, y/o reducir el rozamiento seleccionando una turbina con mayor rendimiento isoentrópico. Sin embargo, el rendimiento termodinámico por sí solo no determinaría la *mejor* opción, pues deben tenerse en cuenta otros factores, como el coste, que hagan desechar alguna alternativa. En la Sec. 7.7.1 pueden encontrarse más discusiones sobre el uso de la exergía en el análisis.

---

1 Otra forma de calcular la destrucción de exergía en los volúmenes de control del generador de recuperación y de la turbina, consiste en emplear $\dot{A}_d = T_0\,\dot{\sigma}_{vc}$, donde $\dot{\sigma}_{vc}$ es el ritmo de producción de entropía para los respectivos volúmenes de control calculado con un balance de entropía, lo que se deja como ejercicio.

En anteriores discusiones hemos comentado el efecto de las irreversibilidades sobre el rendimiento termodinámico. En el siguiente ejemplo consideraremos algunas de las consecuencias *económicas* de las irreversibilidades.

Ejemplo 7.9

PROBLEMA COSTE DE LA EXERGÍA DESTRUIDA

Determínese, para la bomba de calor de los Ejemplos 6.8 y 6.14, las exergías destruidas, en kW, en el compresor, el condensador, y la válvula de expansión. Si se valora la exergía a 0,10 euros por kWh, calcular el coste diario de la electricidad necesaria para que funcione el compresor y el coste diario de la exergía destruida en cada componente. Tómese T_0 = 273 K (°C), que corresponde a la temperatura del aire exterior.

SOLUCIÓN

Conocido: Se comprime adiabáticamente cierta cantidad de Refrigerante 22. Esta masa condensa por cesión de calor a una corriente de aire que pasa por un intercambiador de calor y, entonces, se expande a través de una válvula de estrangulación. Se conocen datos del refrigerante y del aire.

Se debe hallar: El coste diario para operar el compresor. También debe hallarse la destrucción de exergía y el coste diario asociado para el compresor, el condensador y la válvula de estrangulación.

Datos conocidos y diagramas: Ver Ejemplos 6.8 y 6.14.

Consideraciones e hipótesis:

1. Ver Ejemplos 6.8 y 6.14.
2. T_0 = 273 K (0°C).

Análisis: La exergía destruida por unidad de tiempo puede calcularse utilizando

$$\dot{A}_d = T_0 \dot{\sigma}$$

junto con los valores para la producción de entropía tomados del ejemplo 6.8. Es decir

$$(\dot{A}_d)_{comp} = (273\ K)(17{,}5 \times 10^{-4})\left(\frac{kW}{K}\right) = 0{,}478\ kW$$

$$(\dot{A}_d)_{válv} = (273)(9{,}94 \times 10^{-4}) = 0{,}271\ kW$$

$$(\dot{A}_d)_{cond} = (273)(7{,}95 \times 10^{-4}) = 0{,}217\ kW$$

Los costes de la exergía destruida serán, respectivamente

$$\left(\begin{array}{c}\text{Coste diario de la exergía destruida debido a}\\ \text{irreversibilidades en el compresor}\end{array}\right) = (0{,}478\ kW)\left(\frac{0{,}10\ €}{kWh}\right)\left|\frac{24\ h}{días}\right| = 1{,}15\ €$$

$$\left(\begin{array}{c}\text{Coste diario de la exergía destruida debido a}\\ \text{irreversibilidades en la válvula de estrangulación}\end{array}\right) = (0{,}271\ kW)\left(\frac{0{,}10\ €}{kWh}\right)\left|\frac{24\ h}{días}\right| = 0{,}65\ €$$

$$\left(\begin{array}{c}\text{Coste diario de la exergía destruida debido a}\\ \text{irreversibilidades en el condensador}\end{array}\right) = (0{,}271\ kW)\left(\frac{0{,}10\ €}{kWh}\right)\left|\frac{24\ h}{días}\right| = 0{,}525\ €$$

En el Ejemplo 6.14 se obtuvo la potencia precisa para el compresor, 3,11 kW. Así, el coste diario será:

$$\left(\begin{array}{c}\text{Coste diario de electricidad}\\ \text{para el compresor}\end{array}\right) = (3{,}11\ \text{kW})\left(\frac{0{,}10\ €}{\text{kWh}}\right)\left|\frac{24\ \text{h}}{\text{días}}\right| = 7{,}46\ €$$

1 Nótese que el coste total de la exergía destruida en los tres componentes es en torno al 31% de la electricidad necesaria para el funcionamiento del compresor.

---

1 La asociación de la destrucción de exergía con los costes de operación proporciona una base lógica para la búsqueda de modificaciones de diseño que reduzcan estos costes. Debe tenerse en cuenta que, aunque fuera posible seleccionar componentes del ciclo que destruyeran menos exergía, sería necesario considerar las contrapartidas de un menor coste de operación frente al posible mayor coste de un equipamiento de más calidad.

7.6 EFICIENCIA EXERGÉTICA (SEGUNDO PRINCIPIO)

eficiencia exergética

El objetivo de esta sección es mostrar cómo se utiliza el concepto de exergía para valorar la eficiencia en el uso de los recursos energéticos. Como parte de la presentación se introducirá e ilustrará el concepto de ***eficiencia exergética***. Tales eficiencias son también conocidas como rendimiento, según el *segundo principio*.

7.6.1 ADAPTACIÓN ENTRE RECURSO Y USO FINAL

Tareas como el acondicionamiento de aire, el tratamiento térmico de materiales en hornos industriales y la generación de vapor de proceso requieren comúnmente la combustión de carbón, combustibles derivados del petróleo, o gas natural. Cuando los productos de la combustión se encuentren a una temperatura significativamente mayor que la requerida para la tarea, el uso final no estará bien integrado con la fuente de energía y, como resultado, se obtendrá un uso ineficiente del combustible consumido. Para ilustrar esto de manera simple, nos referiremos a la Fig. 7.7, que muestra un sistema cerrado que recibe el calor $\dot{Q}_F$ a la temperatura de la *fuente* T_F y entrega el flujo de calor $\dot{Q}_u$ a la temperatura de *uso* T_u. La parte de la energía que se pierde hacia el entorno está representada por el calor $\dot{Q}_p$ que atraviesa una porción de la frontera del sistema de temperatura T_p. Todos

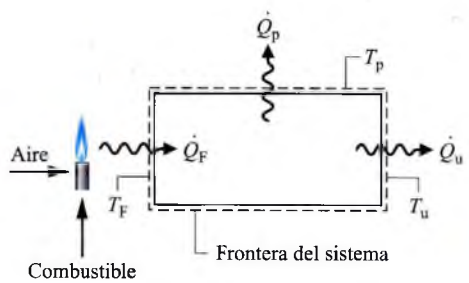


Figura 7.7 Esquema para analizar el uso eficiente de los combustibles.

los intercambios de energía mostrados en la figura se producen en la dirección indicada por las flechas.

Suponiendo que el sistema mostrado en la Fig. 7.7 opera en estado estacionario y que no intercambia trabajo, los balances de energía y exergía para sistemas cerrados se reducirán, respectivamente, a

$$\cancelto{0}{\frac{dE}{dt}} = (\dot{Q}_F - \dot{Q}_u - \dot{Q}_p) - \cancelto{0}{\dot{W}}$$

$$\cancelto{0}{\frac{dA}{dt}} = \left[\left(1 - \frac{T_0}{T_F}\right)\dot{Q}_F - \left(1 - \frac{T_0}{T_u}\right)\dot{Q}_u - \left(1 - \frac{T_0}{T_p}\right)\dot{Q}_p\right] - \left[\cancelto{0}{\dot{W}} - p_0\cancelto{0}{\frac{dV}{dt}}\right] - \dot{A}_d$$

Estas ecuaciones pueden reescribirse como sigue:

$$\dot{Q}_F = \dot{Q}_u + \dot{Q}_p \tag{7.37a}$$

$$\left(1 - \frac{T_0}{T_F}\right)\dot{Q}_f = \left(1 - \frac{T_0}{T_u}\right)\dot{Q}_u + \left(1 - \frac{T_0}{T_p}\right)\dot{Q}_p + \dot{A}_d \tag{7.37b}$$

La Ec. 7.37a nos indica que la energía transportada por el flujo de calor, $\dot{Q}_F$, es utilizada, $\dot{Q}_u$, o perdida en el entorno, $\dot{Q}_p$. Esto puede ser descrito por una eficiencia energética que relacione los flujos de energía según el concepto productos/recursos, para dar

$$\eta = \frac{\dot{Q}_u}{\dot{Q}_F} \tag{7.38}$$

En principio, el valor de η puede incrementarse aplicando aislamiento térmico para reducir las pérdidas. El valor límite, cuando $\dot{Q}_p = 0$, es $\eta = 1$ (100%).

La Ec. 7.37b muestra que la exergía introducida al sistema por el flujo de calor $\dot{Q}_f$ es transferida desde el sistema acompañando a los flujos de calor $\dot{Q}_u$ y $\dot{Q}_p$ o destruida por irreversibilidades internas. Esto puede describirse a través de una eficiencia exergética que relacione los flujos de exergía según el concepto productos/recursos, para dar

$$\varepsilon = \frac{(1 - T_0/T_u)\dot{Q}_u}{(1 - T_0/T_F)\dot{Q}_F} \tag{7.39a}$$

Introduciendo la Ec. 7.38 en la Ec. 7.39 resulta

$$\varepsilon = \eta\frac{(1 - T_0/T_u)}{(1 - T_0/T_F)} \tag{7.39b}$$

Obsérvese que tanto η como ε miden la efectividad de la conversión de recursos en productos. El parámetro ε, definido respecto del concepto de exergía, se denomina eficiencia exergética. Debe entenderse que tanto η como ε miden la efectividad con que las entradas se convierten en productos. El parámetro η lo hace en términos energéticos, mientras que el parámetro ε lo hace en términos exergéticos. Como se analizará a continuación, el valor de ε es generalmente menor que la unidad incluso cuando $\eta = 1$.

La Ec. 7.39b nos indica que un valor para η tan próximo a la unidad como sea posible en la práctica es importante para una utilización adecuada de la exergía transferida desde

los gases de combustión calientes al sistema. Pero esto por sí solo no nos garantiza una utilización efectiva. Las temperaturas T_F y T_u también son importantes, pues el uso eficiente de la exergía aumentará al aproximarse la temperatura T_u a la temperatura de la fuente T_F. Para una utilización apropiada de la exergía, por tanto, resulta deseable conseguir un valor para η tan próximo a la unidad como sea posible y también una *integración* adecuada de las temperaturas de la fuente y de uso.

Para hacer hincapié en el importante papel que juega la temperatura en la eficiencia exergética, la Ec. 7.39b se muestra gráficamente en la Fig. 7.8. Esta figura nos muestra la eficiencia exergética en función de la temperatura de uso T_u para un valor fijo de la temperatura de la fuente igual a T_F = 2200 K. La Fig. 7.8 nos indica que ε tiende a la unidad (100%) cuando la temperatura de uso se aproxima a T_F. En muchos casos, sin embargo, la temperatura de uso está sustancialmente por debajo de T_F. En el gráfico se indican las eficiencias de tres aplicaciones: acondicionamiento de aire a T_u = 320 K, generación de vapor de proceso a T_u = 480 K y tratamiento térmico en un horno industrial a T_u = 700 K. Los valores de las eficiencias sugieren que el combustible tiene un uso más efectivo en las aplicaciones industriales a elevada temperatura que en el acondicionamiento de aire a baja temperatura. La eficiencia exergética, sustancialmente baja, del proceso de acondicionamiento de aire refleja que, de hecho, el combustible se consume para producir aire sólo ligeramente caliente, el cual tiene mucha menos utilidad desde una perspectiva exergética. Las eficiencias dadas en la Fig. 7.8 corresponden a los valores más *elevados* posibles, pues para la elaboración de dicha figura se ha supuesto η igual a la unidad (100%). Además, si se tienen en cuenta la destrucción adicional de exergía así como las pérdidas asociadas al proceso de combustión, la eficiencia total desde el combustible consumido hasta el uso final sería significativamente menor que la mostrada en la figura.

Coste de las pérdidas de calor. Resulta instructivo considerar, para el sistema de la Fig. 7.7, el flujo de pérdida de exergía, $(1 - T_0 / T_p)\dot{Q}_p$, que acompaña al flujo de calor perdido $\dot{Q}_p$. Esta expresión mide el verdadero valor termodinámico de las pérdidas de calor y está representada en la Fig. 7.9. La figura muestra que el valor termodinámico de las pérdidas de calor depende *significativamente* de la temperatura a la que tienen lugar

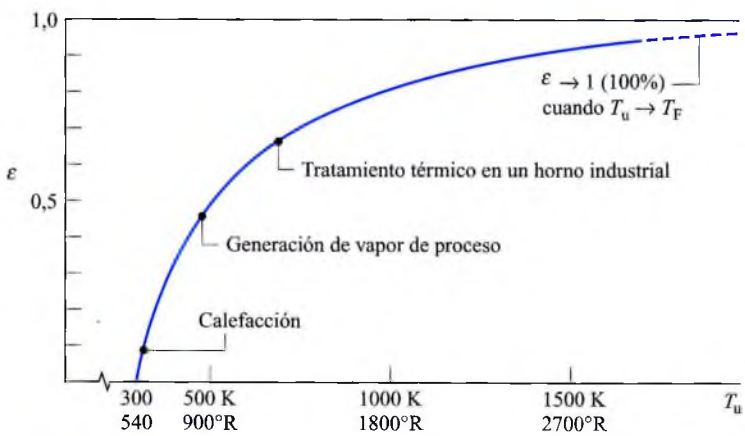


Figura 7.8 Efecto de la temperatura de uso, T_u, en la eficiencia exergética ε (T_F = 2200 K, η = 100%).

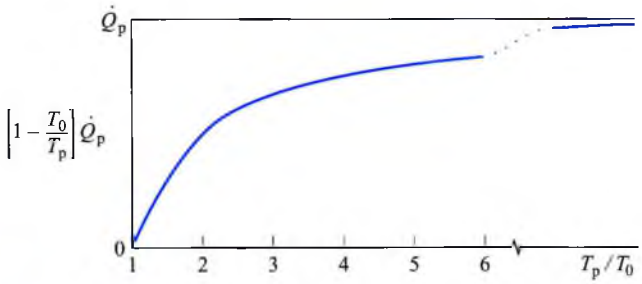


Figura 7.9 Efecto de la relación de temperatura T_p/T_0 sobre la pérdida de exergía asociada a la transferencia de calor.

dichas pérdidas. Normalmente, una transferencia de calor directa, tal como $\dot{Q}_p$, se produce a temperaturas relativamente bajas, con lo que tiene un valor termodinámico relativamente bajo. Podríamos esperar que el valor *económico* de tal pérdida cambie de la misma forma con la temperatura, y este es el caso. ***Por ejemplo...*** puesto que el origen de las pérdidas de exergía es el combustible entrante (ver Fig. 7.7), el valor económico de las pérdidas se puede contabilizar en términos de *coste unitario* del combustible, basándose en la exergía, c_C (en €/kWh, por ejemplo), como sigue

$$\left[\begin{array}{c}\text{Coste de las pérdidas de calor}\\ \dot{Q}_p \text{ a temperatura } T_p\end{array}\right] = c_C(1 - T_0/T_p)\,\dot{Q}_p \qquad (7.40)$$

La Ec. 7.40 muestra que el coste de tales pérdidas es menor a bajas temperaturas que a temperaturas más altas. ▲

El ejemplo anterior muestra lo que podríamos esperar de un método racional de asignación de costes. No sería lógico asignar el mismo valor económico a una transferencia de calor que se produce a temperatura próxima a la temperatura ambiente, en la que el valor termodinámico es despreciable, que asignarlo a otra que ocurriese a temperatura más alta, en la que dicho valor es significativo. En efecto, sería incorrecto atribuir un *mismo coste* a las pérdidas de calor independientemente de la temperatura a la que dichas pérdidas ocurren. Para una discusión adicional del coste exergético, ver Sec. 7.7.2.

7.6.2 EFICIENCIAS EXERGÉTICAS DE LOS EQUIPOS MÁS FRECUENTES

La expresión de la eficiencia exergética puede tomar muchas formas diferentes. En esta sección se presentan varios ejemplos para los componentes de mayor interés práctico en los sistemas térmicos. En cada caso la expresión de la eficiencia se deducirá utilizando el balance de exergía. La aproximación aquí realizada servirá como modelo para el desarrollo de expresiones de la eficiencia exergética en otros componentes. Cada uno de los casos considerados se refiere a un volumen de control en estado estacionario, y supondremos también que no existe intercambio de calor entre el volumen de control y su entorno. La presentación que se realiza no pretende ser exhaustiva. De hecho podrán escribirse muchas más expresiones para la eficiencia exergética.

Turbinas. Para una turbina en estado estacionario que no intercambia calor con su entorno, la expresión del balance de exergía, Ec. 7.35, se reduce a

$$0 = \sum_j \cancelto{0}{\left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right)} \dot{Q}_j - \dot{W}_{vc} + \dot{m}(a_{f1} - a_{f2}) - \dot{A}_d$$

Esta ecuación puede reordenarse para dar

$$a_{f1} - a_{f2} = \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} + \frac{\dot{A}_d}{\dot{m}} \tag{7.41}$$

El primer miembro de la Ec. 7.41 representa la disminución de exergía de flujo entre la entrada y la salida. Esta ecuación muestra que la exergía de flujo disminuye porque la turbina produce un trabajo, $\dot{W}_{vc}/\dot{m}$, y existe una destrucción de exergía, $\dot{A}_d/\dot{m}$. Un parámetro que mide la efectividad con que la disminución en la exergía de flujo se convierte en el producto deseado es la *eficiencia exergética de la turbina*

$$\varepsilon = \frac{\dot{W}_{vc}/\dot{m}}{a_{f1} - a_{f2}} \tag{7.42}$$

Esta expresión particular de la eficiencia exergética recibe en algunas ocasiones el nombre de *efectividad de la turbina*. Obsérvese con atención que la eficiencia exergética de la turbina ha sido definida de modo diferente al rendimiento isoentrópico introducido en la Sec. 6.8.

Por ejemplo... la eficiencia exergética de la turbina considerada en el Ejemplo 6.11 es de un 81,2% cuando $T_0 = 298$ K. Se deja como ejercicio obtener dicho valor. ▲

Compresores y bombas. Para un compresor o bomba que funcione en estado estacionario sin intercambio de calor con su entorno, la Ec. 7.35 puede ponerse en la forma

$$\left(-\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right) = (a_{f2} - a_{f1}) + \frac{\dot{A}_d}{\dot{m}}$$

Por tanto, la exergía consumida por el dispositivo, $-\dot{W}_{vc}/\dot{m}$, es utilizada en parte para incrementar la exergía de flujo entre la entrada y la salida, siendo destruida la parte restante a causa de las irreversibilidades internas. La efectividad en la conversión del trabajo consumido para incrementar la exergía de flujo viene medida por la *eficiencia exergética del compresor* (o bomba)

$$\varepsilon = \frac{a_{f2} - a_{f1}}{(-\dot{W}_{vc}/\dot{m})} \tag{7.43}$$

Por ejemplo... la eficiencia exergética del compresor considerado en el Ejemplo 6.14 es de un 84,6% cuando $T_0 = 273$ K. Se deja como ejercicio obtener dicho valor. ▲

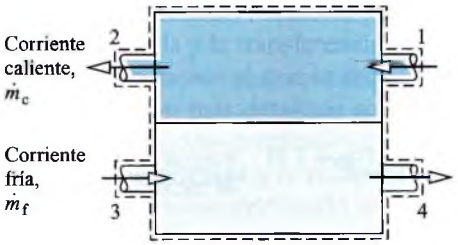


Figura 7.10 Intercambiador a contracorriente.

Intercambiadores de calor de superficie (cerrados). El intercambiador de calor mostrado en la Fig. 7.10 opera en estado estacionario. No existe transferencia de calor con el entorno y ambos fluidos están a temperatura mayor que T_0. El balance de exergía, Ec. 7.32a, se reduce a

$$0 = \sum_j \overset{0}{\cancel{\left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right)}} \dot{Q}_j - \overset{0}{\cancel{\dot{W}_{vc}}} + (\dot{m}_c a_{f1} + \dot{m}_f a_{f3}) - (\dot{m}_c a_{f2} + \dot{m}_f a_{f4}) - \dot{A}_d$$

donde $\dot{m}_c$ es el flujo másico de la corriente caliente y $\dot{m}_f$ es el flujo másico de la corriente fría. Esta ecuación puede reorganizarse, quedando

$$\dot{m}_c (a_{f1} - a_{f2}) = \dot{m}_c (a_{f4} - a_{f3}) + \dot{A}_d \tag{7.44}$$

El primer miembro de la Ec. 7.44 representa la disminución de exergía que sufre la corriente caliente. El primer término del segundo miembro representa el incremento de exergía de la corriente fría. Considerando que la corriente caliente es la fuente de suministro tanto del incremento de exergía de la corriente fría como de la exergía destruida, la expresión para la *eficiencia exergética del intercambiador de calor cerrado* puede escribirse como

$$\varepsilon = \frac{\dot{m}_f (a_{f4} - a_{f3})}{\dot{m}_c (a_{f1} - a_{f2})} \tag{7.45}$$

Por ejemplo... la eficiencia exergética del intercambiador de calor analizado en el Ejemplo 7.6 es de un 83,3%. Se deja como ejercicio obtener dicho valor. ▲

Intercambiadores de calor de mezcla (abiertos). El intercambiador de mezcla opera entre las corrientes en contacto directo con ellas. Supondremos que el mostrado en la Fig. 7.11 opera en estado estacionario y que no intercambia calor con su entorno. En este caso, el balance de exergía, Ec. 7.32a, se reduce a

$$0 = \sum_j \overset{0}{\cancel{\left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right)}} \dot{Q}_j - \overset{0}{\cancel{\dot{W}_{vc}}} + \dot{m}_1 a_{f1} + \dot{m}_2 a_{f2} - \dot{m}_3 a_{f3} + \dot{A}_d$$

Como $\dot{m}_3 = \dot{m}_1 + \dot{m}_2$, de acuerdo con el balance de materia, la expresión anterior puede escribirse también en la forma

$$\dot{m}_1 (a_{f1} - a_{f3}) = \dot{m}_2 (a_{f3} - a_{f2}) + \dot{A}_d \tag{7.46}$$

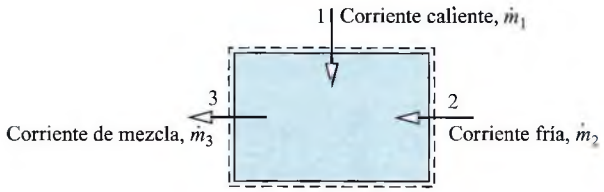


Figura 7.11 Intercambiador de calor de mezcla.

El primer miembro de la Ec. 7.46 representa la disminución de exergía experimentada por la corriente caliente entre la entrada y la salida. El primer término del segundo miembro representa el incremento de exergía de la corriente fría entre la entrada y la salida. Si se considera a la corriente caliente como la fuente de suministro del incremento de exergía producido en la corriente fría así como de la exergía destruida por irreversibilidades, puede escribirse la siguiente expresión de la *eficiencia exergética para un intercambiador de calor de mezcla (abierto)*

$$\varepsilon = \frac{\dot{m}_2(a_{f3} - a_{f2})}{\dot{m}_1(a_{f1} - a_{f3})} \tag{7.47}$$

7.6.3 USO DE LAS EFICIENCIAS EXERGÉTICAS

Las eficiencias exergéticas son útiles para estimar la medida en que los métodos de uso de los recursos energéticos resultan termodinámicamente efectivos. Las eficiencias exergéticas pueden emplearse también para determinar la efectividad de los posibles proyectos técnicos destinados a mejorar las prestaciones de los sistemas térmicos. Esto se realizará comparando los valores de la eficiencia, tomados antes y después de que la modificación propuesta se lleve a cabo, para mostrar el grado de mejora que se ha conseguido. Además, las eficiencias exergéticas sirven también para evaluar el potencial de mejora en las prestaciones de un sistema térmico dado, comparando la eficiencia del sistema con la eficiencia de sistemas parecidos. Una diferencia significativa entre dichos valores nos indicará cuándo puede conseguirse una mejora en las prestaciones.

Es importante reconocer que el límite del 100% para la eficiencia exergética no debe contemplarse como un objetivo práctico. Este límite teórico únicamente se obtendría si no hubiera destrucciones o pérdidas de exergía. Para conseguir procesos tan ideales necesitaríamos tiempos de operación extremadamente largos y dispositivos muy grandes o complicados, siendo ambos factores incompatibles con el objetivo de una operación rentable. En la práctica es habitual que las decisiones se tomen sobre la base de los costes *totales*. Un incremento de la eficiencia reducirá el consumo de combustible, o dicho de otra manera, implicará un mejor aprovechamiento de los recursos, que normalmente supondrá costes adicionales en equipos y/o en operación. De acuerdo con esto, y por lo general, una mejora de la eficiencia no se incorporará cuando lleve aparejado un incremento de los costes totales. La competencia entre ahorro de combustible e inversión adicional dicta invariablemente una eficiencia menor que la que podría alcanzarse *teóricamente* e incluso, a veces, que la que podría obtenerse con la *mejor tecnología disponible*.

Para mejorar la utilización de los recursos energéticos se usan diferentes métodos. Todos ellos deben lograr sus objetivos con una efectividad de costes. Un método es la ***cogeneración***, la cual produce de forma secuencial potencia y cierta transferencia de calor

cogeneración

(o vapor de proceso) requerida para algún uso. Un objetivo de la cogeneración es desarrollar la potencia y la transferencia de calor usando un sistema integrado con un consumo de recursos menor al que se requeriría para producir individualmente cada uno de ellos. Una discusión más detallada sobre la cogeneración se realizará en las Secs. 7.7.2 y 8.5. Otros dos métodos empleados para mejorar el uso de los recursos energéticos son la ***recuperación de potencia*** y la ***recuperación de calor de desecho***. La recuperación de potencia puede conseguirse insertando una turbina en una corriente a presión de gas o líquido para captar parte de su exergía que, de otra forma, se destruiría en un proceso de expansión espontánea. La recuperación de calores residuales contribuye a la eficiencia global al utilizar aquella parte de su exergía que sería descargada al ambiente, como en el caso de los gases de escape de los grandes motores de combustión interna. Un caso de recuperación de calor de desecho se ha visto en el Ejemplo 7.8.

recuperación de potencia

recuperación de calor de desecho

7.7 TERMOECONOMÍA

Los *sistemas térmicos* se caracterizan por sufrir importantes interacciones de trabajo y/o calor con el entorno y, además, pueden intercambiar con él masa en forma de corrientes calientes o frías, incluyendo mezclas químicamente reactivas. Los sistemas térmicos aparecen en casi todas las industrias y pueden encontrarse numerosos ejemplos de ellos en nuestra vida cotidiana. Su diseño supone la aplicación de principios correspondientes a la Termodinámica, la Mecánica de fluidos y la Transferencia de calor, al igual que en campos tales como materiales, fabricación y diseño mecánico. El diseño de los sistemas térmicos también requiere la consideración explícita de la ingeniería económica, puesto que los costes son siempre un aspecto a tener en cuenta. El término ***termoeconomía*** puede usarse para esta área general de aplicación, aunque a menudo se aplica de manera más restrigida a metodologías que combinan exergía y economía para optimizar el diseño y la operación de los sistemas térmicos.

termoeconomía

7.7.1 APLICACIÓN DE LA EXERGÍA AL DISEÑO

Para ilustrar el uso de la exergía en diseño, considérese la Fig. 7.12, que muestra un sistema térmico consistente en una unidad de generación de potencia y un generador de

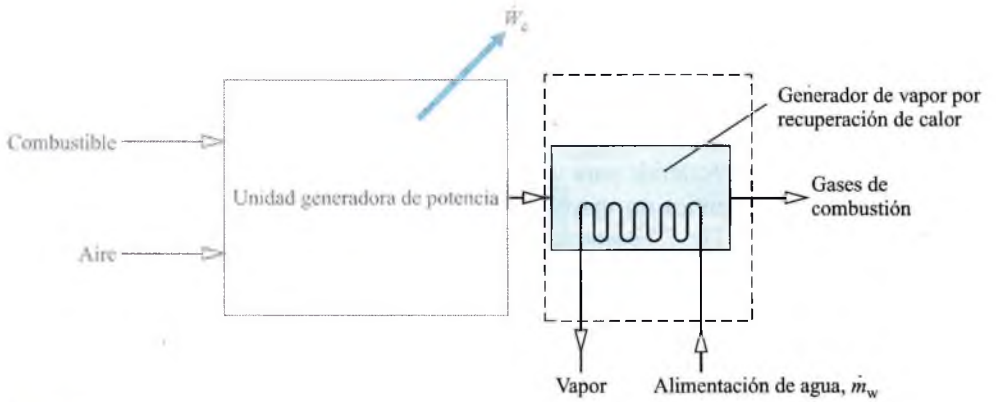


Figura 7.12 Figura que muestra el uso de la exergía en diseño.

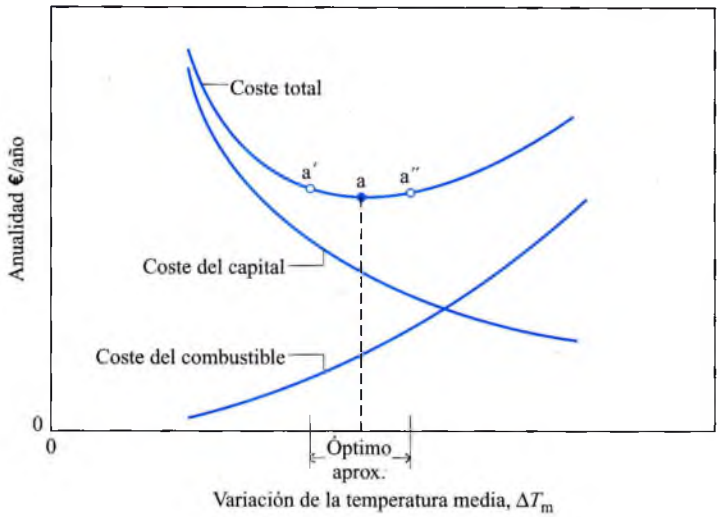


Figura 7.13 Curvas de coste para un intercambiador de calor.

vapor por recuperación de calor. La unidad de generación de potencia produce potencia eléctrica y los productos de la combustión que entran en la unidad de recuperación de calor. El agua de alimentación también entra en el generador de vapor por recuperación de calor con un flujo de masa de $\dot{m}_w$, recibe exergía por transferencia de calor procedente de los gases de la combustión, y sale como vapor en las condiciones deseadas para su uso en otro proceso. Puede considerarse que los productos de la combustión que entran en el generador de vapor tienen algún valor económico. Puesto que la fuente de la exergía de los productos de la combustión es el combustible entrante (Fig. 7.12), el valor económico puede contabilizarse en términos de coste del combustible, como hemos hecho en la sección 7.6.1 para el coste de las pérdidas de calor.

De nuestro estudio del segundo principio de la Termodinámica sabemos que la diferencia de temperatura media, ΔT_m, entre dos flujos que atraviesan un intercambiador es una medida de la irreversibilidad y que la irreversibilidad de la transferencia de calor desaparece conforme la diferencia de temperaturas se aproxima a cero. Para el generador de vapor de la Fig. 7.12 esta fuente de destrucción de exergía supone una penalización económica en términos de coste de combustible. La Fig. 7.13 muestra el coste anual del combustible atribuido a la irreversibidad del intercambiador de calor, como una función de ΔT_m. El coste de combustible aumenta cuando lo hace ΔT_m, pues la irreversiblidad está relacionada directamente con la diferencia de temperaturas.

Del estudio de la transferencia de calor sabemos que hay una relación inversa entre ΔT_m y el área de la superficie requerida para un flujo de calor específico. Una mayor área para la transferencia de calor significa un mayor y más costoso intercambiador de calor, es decir, mayor coste de *capital*. La Fig. 7.13 también muestra el *coste de capital* anualizado del intercambiador de calor en función de ΔT_m. El coste de capital disminuye conforme ΔT_m crece.

El *coste total* es la suma del coste del capital y el coste del combustible. La curva del coste total mostrada en la Fig. 7.13 presenta un mínimo en el punto *a*. Obsérvese, sin embargo, que la curva es relativamente plana en las proximidades del mínimo, de forma que hay un rango de valores de ΔT_m que podrían considerarse *aproximadamente óptimos* para lograr el objetivo de un coste total mínimo. Si la reducción del coste de combustible se considerara

más importante que minimizar el coste de capital, podríamos elegir un diseño que operase en el punto a'. El punto a'' sería un punto de operación más deseable si el coste del capital fuese la principal preocupación. Tales análisis son típicos en situaciones de diseño.

Los procesos de diseño reales pueden diferir significativamente del caso sencillo considerado aquí. Por una razón, los costes no pueden determinarse tan precisamente como implican las curvas de la Fig. 7.13. Los precios del combustible pueden variar ampliamente a lo largo del tiempo, y los costes de equipamiento pueden ser difíciles de predecir puesto que a menudo dependen de un procedimiento. El equipamiento es manufacturado en tamaños discretos, de modo que el coste tampoco varía de forma continua tal y como se ve en la figura. Además, los sistemas térmicos normalmente consisten en varios componentes que interaccionan entre sí. La optimización de los componentes por separado, como se ha hecho para el intercambiador de calor, no suele garantizar un óptimo para todo el sistema en su conjunto. Finalmente, el ejemplo toma ΔT_m como única variable de diseño. A menudo deben considerarse y optimizarse simultáneamente varias variables.

7.7.2 COSTE EXERGÉTICO DE UN SISTEMA DE COGENERACIÓN

Otro aspecto importante de la Termoeconomía es el uso de la exergía para *asignar* costes a los productos de un sistema térmico. Esto supone asignar a cada producto el coste total para producirlo, es decir, el coste del combustible y otras entradas, más el coste de la construcción y operación del sistema (por ejemplo, costes del capital, costes de operación y mantenimiento). Tal coste es un problema frecuente en plantas donde los productos suministrados tales como potencia eléctrica, agua fría, aire comprimido y vapor se generan en un departamento y se consumen en otros. La planta operadora necesita saber el coste de la generación de cada uno de ellos para asegurar que a cada departamento se le carga adecuadamente según el tipo y cantidad de suministro consumido. Común a todas estas consideraciones son los fundamentos de ingeniería económica, que aportan los procedimientos para poder llevar a cabo la anualización de los costes y la utilización de medios adecuados para asignación de costes y obtención de datos fiables sobre los mismos.

Para profundizar algo más en el coste de los sistemas térmicos, analicemos un sencillo *sistema de cogeneración*, que opera en situación estacionaria, mostrada en la Fig. 7.14. El sistema consiste en una caldera y una turbina, las cuales no tienen pérdidas significativas de calor al entorno. En la figura aparecen los rótulos de las transferencias de exergía asociados

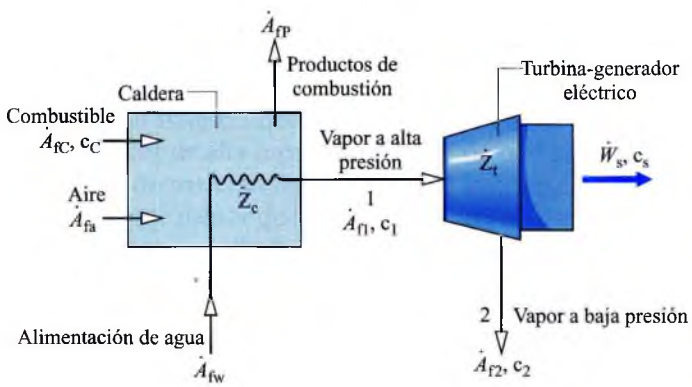


Figura 7.14 Sistema simple de cogeneración.

a los flujos que circulan, donde los subíndices C, a, P y w denotan combustible, aire de combustión, productos de la combustión y agua de alimentación, respectivamente. Los subíndices 1 y 2 indican, respectivamente, vapor a alta y baja presión. Los medios para la evaluación de la exergía del combustible y los productos de la combustión se introducen en el Cap. 13. El sistema de cogeneración tiene dos productos principales: electricidad, representada por $\dot{W}_s$, y vapor a baja presión para su uso en algún proceso. El objetivo es determinar el coste al que resulta el producto.

Análisis de la caldera. Comencemos por la evaluación del coste del vapor a alta presión producido por la caldera. Para ello, consideremos un volumen de control que encierre la caldera. En la caldera entran por separado el combustible y el agua y salen los productos de la combustión. Además, entra agua de alimentación que sale como vapor a alta presión. El coste total para producir los flujos salientes es igual al coste total de los flujos entrantes más el coste de construcción y operación de la caldera. Esto se expresa por el siguiente

balance de costes por unidad de tiempo

balance de costes por unidad de tiempo para la caldera

$$\dot{C}_1 + \dot{C}_P = \dot{C}_C + \dot{C}_a + \dot{C}_w + \dot{Z}_c \tag{7.48}$$

donde $\dot{C}$ es el coste del flujo respectivo y $\dot{Z}_c$ el coste asociado con la construcción y operación de la caldera (todo ello en euros por hora, por ejemplo). En la presente discusión se supone que dicho coste $\dot{Z}_c$ es conocido a partir de un análisis económico previo.

Aunque los costes representados por $\dot{C}$ en la Ec. 7.48 se evalúan en la práctica por diversos mecanismos, la presente discusión caracteriza el uso de la exergía para este fin. Dado que la exergía mide el verdadero valor termodinámico del trabajo, el calor y otras interacciones entre un sistema y su entorno, así como el efecto de las irreversibilidades dentro del sistema, resulta un fundamento racional para la asignación de costes. Con el coste exergético cada uno de los costes se evalúa en términos de la transferencia de exergía asociada y la *unidad de coste*. Así, para un flujo entrante o saliente escribimos

$$\dot{C} = c\dot{A}_f \tag{7.49}$$

coste por unidad de exergía

donde c denota el ***coste por unidad de exergía*** (en céntimos por kWh, por ejemplo) y $\dot{A}_f$ es la transferencia de exergía asociada por unidad de tiempo.

Para simplificar, suponemos que el agua de alimentación y el aire para la combustión entran en la caldera con una exergía y coste despreciables, y que los productos de la combustión se descargan directamente al entorno con coste igualmente despreciable. Así, la Ec. 7.48 se reduce a

$$\dot{C}_1 + \cancelto{0}{\dot{C}_P} = \dot{C}_C + \cancelto{0}{\dot{C}_a} + \cancelto{0}{\dot{C}_w} + \dot{Z}_c$$

y junto con la Ec. 7.49 tendremos

$$c_1\dot{A}_{f1} = c_C\dot{A}_{fC} + \dot{Z}_c \tag{7.50a}$$

Despejando c_1, el coste unitario para el vapor a alta presión resulta

$$c_1 = c_C\left(\frac{\dot{A}_{fC}}{\dot{A}_{f1}}\right) + \frac{\dot{Z}_c}{\dot{A}_{f1}} \tag{7.50b}$$

Esta ecuación muestra que el coste unitario para el vapor a alta presión queda determinado por dos contribuciones relacionadas, respectivamente, por un lado el coste del combustible, y, por otro, el coste de compra, montaje y operación de la caldera. Debido a la destrucción de exergía y a las pérdidas, la exergía que sale de la caldera con el vapor de alta presión es menor que la que entra con el combustible. Así, $\dot{A}_{fC} / \dot{A}_{f1}$ es invariablemente menor que uno, y la unidad de coste del vapor a alta presión es invariablemente mayor que la unidad de coste del combustible.

Análisis de la turbina. A continuación consideraremos un volumen de control que contenga la turbina. El coste total para producir electricidad y vapor de baja presión es igual al coste del vapor a alta presión entrante más el coste de compra y operación del equipo. Esto se expresa mediante el balance del coste por unidad de tiempo para la turbina

$$\dot{C}_e + \dot{C}_2 = \dot{C}_1 + \dot{Z}_t \tag{7.51}$$

donde $\dot{C}_e$ es el coste asociado con la electricidad, $\dot{C}_1$ y $\dot{C}_2$ son los costes asociados con el vapor entrante y saliente, respectivamente, y $\dot{Z}_t$ representa el coste asociado con la compra, montaje y operación de la turbina. Con el coste exergético se evalúa cada uno de los costes ($\dot{C}_e$, $\dot{C}_1$ y $\dot{C}_2$) en términos de la transferencia de exergía asociada y el coste unitario. La Ec. 7.51 se convierte en

$$c_e \dot{W}_e + c_2 \dot{A}_{f2} = c_1 \dot{A}_{f1} + \dot{Z}_t \tag{7.52a}$$

El coste unitario c_1 en la Ec. 7.52a viene dado por la Ec. 7.50b. En la presente discusión se asigna el mismo coste al vapor de baja presión, es decir, $c_2 = c_1$. Esto se hace porque el propósito de la turbina es la generación de electricidad, y por tanto todos los costes asociados con la construcción y operación de la turbina se deben adjudicar a la potencia generada. Podemos estimar esta decisión como parte de las consideraciones sobre la *contabilidad de costes* que acompaña al análisis termoeconómico de los sistemas térmicos. Con $c_2 = c_1$ la Ec. 7.52a se transforma en

$$c_e \dot{W}_e = c_1(\dot{A}_{f1} - \dot{A}_{f2}) + \dot{Z}_t \tag{7.52b}$$

El primer término del segundo miembro representa el coste de la exergía utilizada y el segundo término representa el coste del sistema mismo.

Despejando c_e en la Ec. 7.52b, y tomando la Ec. 7.42 para introducir la eficiencia exergética de la turbina, ε, resulta

$$c_e = \frac{c_1}{\varepsilon} + \frac{\dot{Z}_t}{\dot{W}_e} \tag{7.52c}$$

Esta ecuación muestra que el coste unitario de la electricidad viene determinado por el coste del vapor de alta presión y el coste de compra, montaje y operación de la turbina. Debido a la destrucción de exergía en el interior de la misma, la eficiencia exergética es invariablemente menor que uno y, por tanto, el coste unitario de la electricidad es invariablemente mayor que el coste unitario del vapor de alta presión.

Resumen. Aplicando el balance de coste a la caldera y a la turbina somos capaces de determinar el coste de cada uno de los productos del sistema de cogeneración. El coste unitario de la electricidad queda determinado por la Ec. 7.52c y el coste unitario del vapor

de baja presión queda determinado por la expresión $c_2 = c_1$ junto con la Ec. 7.50b. El ejemplo siguiente proporciona una ilustración detallada. La misma aproximación general es aplicable al coste de productos de un amplio rango de sistemas térmicos.[2]

Ejemplo 7.10

PROBLEMA COSTE EXERGÉTICO DE UN SISTEMA DE COGENERACIÓN

Un sistema de cogeneración está formado por una caldera que usa gas natural como combustible y una turbina de vapor que desarrolla potencia y proporciona vapor para un proceso industrial. En régimen estacionario, el combustible entra en la caldera con un flujo de exergía de 100 MW. El vapor sale de la caldera a 50 bares, 466°C y con un flujo de exergía de 35 MW. Las condiciones de salida de la caldera son: 5 bar, 205°C y un flujo de masa de 26,15 kg/s. El coste unitario del combustible es 1,73 céntimos por kWh de exergía. El coste de construcción y operación de la caldera y la turbina son respectivamente 1301 €/h y 110,74 €/h. El agua de alimentación y el aire de combustión tienen a la entrada una exergía y un coste despreciables. Los productos de la combustión se descargan directamente al entorno con coste igualmente despreciable. La transferencia de calor al entorno así como los efectos de energía cinética y potencial pueden considerarse nulos. Tómese $T_0 = 298$ K y determínese:

(a) La potencia de la turbina y el flujo de exergía que sale con el vapor, ambos en MW.

(b) El coste unitario del vapor que sale de la caldera, del que sale de la turbina y de la potencia, todo ello en céntimos por kWh de exergía.

(c) El coste por unidad de tiempo del vapor que sale de la turbina y de la potencia, ambos en €/h.

SOLUCIÓN

Conocido: Datos del funcionamiento estacionario de un sistema de cogeneración que produce electricidad y vapor a baja presión para un proceso industrial.

Se debe hallar: La potencia de la turbina y el flujo de exergía que sale de la misma acompañando al flujo de vapor. El coste unitario del vapor que sale de la caldera, de la turbina y de la potencia desarrollada. Hay que hallar también los costes por unidad de tiempo para el vapor de baja presión y para la potencia.

Datos conocidos y diagramas:

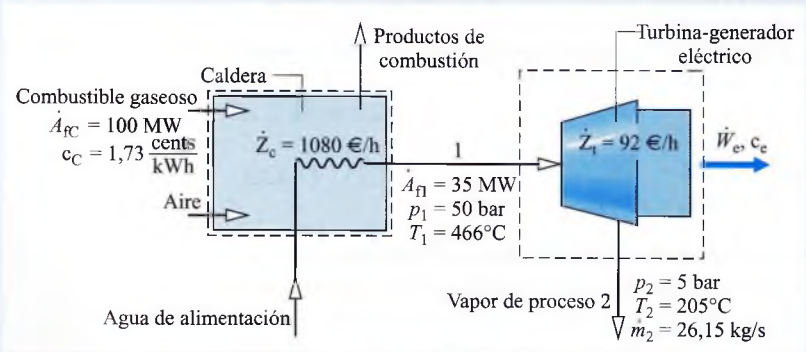


Figura E.7.10

[2] Ver A. Bejan, G. Tsatsaronis y M. J. Moran, *Thermal Design and Optimization*, John Wiley & Sons, New York, 1996.

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada volumen de control mostrado en la figura adjunta se encuentra en estado estacionario.
2. Para cada volumen de control, $\dot{Q}_{vc} = 0$ y los efectos de energía cinética y potenccial son despreciables.
3. El agua de alimentación y el aire de combustión entran a la caldera con una exergía y un coste despreciables.
4. Los productos de la combustión se descargan directamente al entorno con coste despreciable.
5. Para el ambiente, $T_0 = 298$ K.

Análisis:

(a) Con la hipótesis 2, los balances de masa y energía para el volumen de control que encierra la turbina funcionando en estado estacionario, se reduce a

$$\dot{W}_e = \dot{m}(h_1 - h_2)$$

De la Tabla A–4: $h_1 = 3353{,}54$ kJ/kg y $h_2 = 2865{,}96$ kJ/kg. Así

$$\dot{W}_e = \left(26{,}15 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)(3353{,}54 - 2865{,}96)\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)\left|\frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}}\right|$$

$$= 12{,}75 \text{ MW}$$

A partir de la Ec. 7.36, la diferencia de flujos de exergía que entran y salen de la turbina con el flujo de vapor es

$$\dot{A}_{f2} - \dot{A}_{f1} = \dot{m}(a_{f2} - a_{f1})$$

$$= \dot{m}[h_2 - h_1 - T_0(s_2 - s_1)]$$

Despejando $\dot{A}_{f2}$

$$\dot{A}_{f2} = \dot{A}_{f1} + \dot{m}[h_2 - h_1 - T_0(s_2 - s_1)]$$

Con valores conocidos de $\dot{A}_{f1}$ y $\dot{m}$ y los de la Tabla A-4: $s_1 = 6{,}8773$ kJ/kg·K y $s_2 = 7{,}0806$ kJ/kg·K, el flujo de exergía que sale con el flujo de vapor es

$$\dot{A}_{f2} = 35 \text{ MW} + \left(26{,}15 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)\left[(2865{,}96 - 3353{,}54)\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 298 \text{ K}(7{,}0806 - 6{,}8773)\frac{\text{kJ}}{\text{kg·K}}\right]\left|\frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}}\right|$$

$$= 20{,}67 \text{ MW}$$

(b) Para el volumen de control que encierra la caldera, el balance del coste por unidad de tiempo, con las hipótesis 3 y 4 se reduce a

$$c_1 \dot{A}_{f1} = c_C \dot{A}_{fC} + \dot{Z}_c$$

donde $\dot{A}_{fC}$ es el flujo de exergía del combustible que entra, c_C y c_1 son los costes unitarios del combustible y el vapor que sale, respectivamente, y $\dot{Z}_c$ es el coste por unidad de tiempo asociado a la construcción y operación de la caldera. Despejando c_1 y sustituyendo los valores conocidos

$$c_1 = c_C\left(\frac{\dot{A}_{fC}}{\dot{A}_{f1}}\right) + \frac{\dot{Z}_c}{\dot{A}_{f1}}$$

$$= \left(1{,}73 \frac{\text{cents}}{\text{kWh}}\right)\left(\frac{100 \text{ MW}}{35 \text{ MW}}\right) + \left(\frac{1301 \text{ €/h}}{35 \text{ MW}}\right)\left|\frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kW}}\right|\left|\frac{100 \text{ cents}}{1 \text{ €}}\right|$$

$$= (4{,}94 + 3{,}72)\frac{\text{cents}}{\text{kWh}} = 8{,}67 \frac{\text{cents}}{\text{kWh}}$$

El balance del coste por unidad de tiempo para el volumen de control que encierra la turbina es

$$c_e \dot{W}_e + c_2 \dot{A}_{f2} = c_1 \dot{A}_{f1} + \dot{Z}_t$$

donde c_e y c_2 son los costes unitarios de la potencia y el vapor saliente, respectivamente, y $\dot{Z}_t$ es el coste por unidad de tiempo asociado a la construcción y operación de la turbina. Asignando el mismo coste unitario al vapor que entra y que sale de la turbina, $c_1 = c_2 = 8{,}67$ céntimos de €/kWh y despejando c_e

$$c_e = c_1 \left[\frac{\dot{A}_{f1} - \dot{A}_{f2}}{\dot{W}_e} \right] + \frac{\dot{Z}_o}{\dot{W}_e}$$

Introduciendo los valores conocidos

$$c_e = 8{,}67 \frac{\text{cents}}{\text{kWh}} \left[\frac{(35 - 20{,}67)\text{MW}}{12{,}75\ \text{MW}} \right] + \left(\frac{110{,}74\ €/\text{h}}{12{,}75\ \text{MW}} \right) \left| \frac{1\ \text{MW}}{10^3\ \text{KW}} \right| \left| \frac{100\ \text{cents}}{1\ €} \right|$$

$$= (9{,}75 + 0{,}87) \frac{\text{cents}}{\text{kWh}} = 10{,}62 \frac{\text{cents}}{\text{kWh}}$$

(c) Para el vapor de baja presión y la potencia, los costes por unidad de tiempo son, respectivamente

$$\dot{C}_2 = c_2 \dot{A}_{f2}$$

$$= \left(8{,}67 \frac{\text{cents}}{\text{kWh}} \right) (20{,}67\ \text{MW}) \left| \frac{10^3\ \text{kW}}{1\ \text{MW}} \right| \left| \frac{1\ €}{100\ \text{cents}} \right|$$

$$= 1792\ €/\text{h}$$

$$\dot{C}_e = c_e \dot{W}_e$$

$$= \left(10{,}62 \frac{\text{cents}}{\text{kWh}} \right) (12{,}75\ \text{MW}) \left| \frac{10^3\ \text{kW}}{1\ \text{MW}} \right| \left| \frac{1\ €}{100\ \text{cents}} \right|$$

$$= 1354\ €/\text{h}$$

1. La finalidad de la turbina es la generación de potencia, por ello todos los costes asociados con la construcción y operación de la misma se cargan a la potencia generada.
2. Obsérvese que los costes unitarios c_1 y c_e son significativamente mayores que el coste unitario del combustible.
3. Aunque el coste unitario del vapor es menor que el coste unitario de la potencia, el *coste* por unidad de tiempo es mayor debido a que el flujo de exergía asociado es mucho mayor.

7.8 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

En este capítulo hemos introducido la propiedad de la exergía e ilustrado su uso en el estudio de la Termodinámica. Al igual que la masa, la energía y la entropía, la exergía es una propiedad extensiva que puede transferirse a través de la frontera de los sistemas. La transferencia de exergía acompaña a los flujos de calor, trabajo y masa. Al igual que la entropía, la exergía no se conserva. La exergía se destruye dentro de los sistemas siempre que existan irreversibilidades internas. La generación de entropía se corresponde con la destrucción de exergía.

Se introduce igualmente en este capítulo el uso de los balances de exergía. Dichos balances son la expresión del segundo principio, que contabiliza la exergía en términos de exergía transferida y exergía destruida. Para los procesos de los sistemas cerrados, el balance de exergía es la Ec. 7.11, y su correspondiente balance en términos de potencia es la Ec. 7.17. Para volúmenes de control, el balance en forma de potencia corresponde a la Ec. 7.31 y la expresión correspondiente al flujo estacionario viene dada por las Ecs. 7.32. El análisis para volúmenes de control contabiliza la exergía transferida en las entradas y salidas mediante la exergía de flujo.

La siguiente lista proporciona una guía para el estudio de este capítulo. Cuando se haya terminado el estudio de este capítulo y completado los ejercicios del final del mismo, el estudiante debe ser capaz de:

- escribir el significado de los términos listados al margen a lo largo del texto y entender cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de los términos clave listado aquí al margen es de particular importancia.
- aplicar los balances de exergía en cada una de sus formas alternativas, estableciendo el modelo adecuado en cada caso concreto, observando correctamente la convención de signos y aplicando cuidadosamente el Sistema Internacional de unidades.
- calcular la exergía de un estado dado con la Ec. 7.2, y la variación de exergía entre dos estados con la Ec. 7.10, siempre en relación con un ambiente de referencia específico.
- calcular la exergía de flujo específica, referida a un ambiente de referencia específico, con la Ec. 7.20.
- definir y calcular las eficiencias exergéticas para los componentes de los sistemas térmicos de interés práctico.
- aplicar el coste exergético a las pérdidas de calor y a los sitemas simples de cogeneración.

exergía

ambiente de referencia para la exergía

estado muerto

tranferencia de exergía

destrucción de exergía

exergía de flujo

balance de exergía

balance de exergía por unidad de tiempo

eficiencia exergética

termoeconomía

Cuestiones para reflexionar

1. Cuando oyes el término "crisis de la energía" usado por los medios de comunicación, ¿crees que se refieren, realmente, a una crisis de *exergía*?
2. Para cada uno de los casos ilustrados en la Fig. 5.1 (Sec. 5.1), identifica las diferencias relevantes entre el sistema y su entorno, respecto a aquellas de sus propiedades intrínsecas que supongan la posibilidad de realizar trabajo. Para los casos (a) y (b) discute si el trabajo se podría realizar si, en particular, algún valor de una propiedad intensiva fuese *menor* que el correpondiente del entorno.
3. ¿Es posible que la exergía sea negativa? ¿Y la *variación* de exergía?
4. ¿Tiene exergía un globo en el aire, lleno de helio a temperatura T_0 y presión p_0?
5. ¿Tiene exergía un sistema que consiste en un espacio de volumen V del que se ha extraído el gas?
6. Cuando un automóvil frena hasta parar, ¿qué le sucede a la exergía asociada con el movimiento?

7. ¿Pueden tener direcciones opuestas la transferencia de energía mediante un flujo de calor y su correspondiente flujo de exergía asociada? ¿Y con respecto al trabajo?
8. ¿Es *necesario* aplicar un balance para calcular la destrucción de exergía?
9. Para un flujo de materia, ¿es paralela la definición de exergía de flujo a la de entalpía?
10. ¿Es posible que la exergía de flujo sea negativa?
11. La eficiencia exergética dada por la Ec. 7.45, ¿es aplicable cuando las temperaturas de ambos flujos, caliente y frío, tienen temperaturas por debajo de T_0?
12. Un inventor de un generador que usa gasolina como combustible asegura que produce electricidad con un coste unitario menor que el del combustible consumido. basado dicho coste en la exergía. Discútalo.
13. Una tienda vende gasolina y agua embotellada para beber a aproximadamente el mismo precio por litro. Discútalo.

Problemas

Cálculos de exergía

7.1 Un sistema consiste en 5 kg de agua a 10°C y un bar. Calcule la exergía en kJ si el sistema está en reposo y elevación nula respecto de un ambiente de referencia para la exergía que se encuentra a $T_0 = 20°C$, $p_0 = 1$ bar.

7.2 Determine la exergía en kJ, de los siguientes sistemas ($T_0 = 20°C$, $p_0 = 1$ bar):

(a) 10 kg de agua, $p = 1$ bar, $T = 5°C$.
(b) 2 kg de vapor de agua, $p = 6$ MPa, $T = 450°C$.
(c) 1 kg de aire, gas ideal, $p = 7{,}5$ MPa, $T = 475°C$.
(d) 1 kg de vapor de agua saturado a 100°C.
(e) 1 kg de agua líquida saturada a 100°C.
(f) 3 kg de R134a, $p = 1{,}4$ MPa, $T = 90°C$.
(g) 1 kg de R134a, $p = 1$ bar, $T = -10°C$.
(h) 1 kg de hielo (agua sólida saturada) a 0°C.

7.3 Un gas ideal se guarda en una vasija cerrada de volumen V a presión p y temperatura T. Deduzca una expresión para la exergía del gas en términos de V, p, p_0, T, T_0, c_p y R. Simplifique dicha expresión para los casos particulares en que $T = T_0$ y $p = p_0$.

7.4 Un globo lleno de helio a 20°C, 1 bar y con un volumen de 0,5 m^3, se mueve con una velocidad de 15 m/s a una altura de 0,5 km relativa a un ambiente de referencia para la exergía que se encuentra a $T_0 = 20°C$, $p_0 = 1$ bar. Calcule la exergía específica del helio, en kJ a partir del modelo de gas ideal.

7.5 Un volante de inercia con un momento de inercia de 160 lb·ft^2 rota a 3000 r.p.m. Cuando se frena el volante, su energía cinética rotacional se transfiere íntegramente como energía interna al dispositivo de frenado. La masa de éste es de 5 lb y puede ser considerado como un sólido incompresible de calor específico $c = 1$ Btu/lb · R. No existe una transferencia significativa de calor al entorno. (a) Determine la temperatura final del dispositivo de frenado si su temperatura inicial es 60°F. (b) Determine la máxima velocidad de rotación que podría devolverse al volante de inercia al utilizar la energía acumulada en el dispositivo de frenado. Tome $T_0 = 60°F$.

7.6 Un sistema desarrolla un ciclo de potencia recibiendo energía Q_C por transferencia de calor a la temperatura T_C y cediendo energía Q_F por transferencia de calor a una temperatura más baja T_F. No existen otros procesos de transferencia de calor.

(a) Demuestre que el rendimiento térmico del ciclo puede expresarse como

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} - \frac{T_F A_d}{T_0 Q_C}$$

donde T_0 es la temperatura del ambiente de referencia y A_d la exergía destruida para el ciclo.

(b) Obtenga una expresión que proporcione el máximo valor teórico del rendimiento térmico.

(c) Obtenga una expresión que dé cuenta de la la exergía destruida en el caso de que el ciclo de potencia desarrolle un trabajo neto nulo. Discuta los resultados obtenidos.

7.7 Un depósito rígido y adiabático contiene inicialmente 5 kg de aire a 0,5 MPa y 500 K. Se produce una fuga y el aire escapa lentamente hacia los alrededores, que están a 22°C y 0,1 MPa, hasta que la presión del aire remanente en el depósito es de 0,1 MPa. Determine la disminución en la exergía almacenada en el depósito, en kJ. ¿Existe destrucción de exergía? ¿Dónde? Explíquelo.

7.8 Considere una mezcla bifásica sólido-vapor de agua a –10°C. Cada una de las fases tiene la misma masa. Calcule la exergía específica en kJ/kg, si $T_0 = 20°C$, $p_0 = 1$ atm y sin efectos importantes cinéticos o gravitatorios.

7.9 Calcule la exergía y la exergía de flujo específicas para los siguientes sistemas ($T_0 = 25°C$, $p_0 = 1$ bar).

(a) Vapor de agua a 30 MPa, 800°C, 135 m/s.

(b) R134a a 1 MPa, 80°C, 5 m/s.

(c) Nitrógeno como gas ideal a 6,2 MPa, 527°C y 290 m/s.

7.10 Demuestre que la exergía de flujo específica para un gas ideal con $k = c_p/c_v$ constante puede expresarse como:

$$\frac{a_f}{c_p T_0} = \frac{T}{T_0} - 1 - \ln \frac{T}{T_0} + \frac{k-1}{k} \ln \frac{p}{p_0}$$

Dibuje gráficas de $a_f/c_p\ T_0$ frente a T/T_0 para:

$$k = 1{,}2 \text{ y } p/p_0 = 0{,}25\ ;\ 0{,}5\ ;\ 1\ ;\ 2\ ;\ 4$$
$$k = 1{,}4 \text{ y } p/p_0 = 0{,}25\ ;\ 0{,}5\ ;\ 1\ ,\ 2\ ;\ 4$$

La exergía de flujo puede tomar valores negativos cuando $p/p_0 < 1$. ¿Qué significado físico tiene esto?

7.11 Un recipiente contiene 1 lb de aire a presión p y 200°F. Aplicando el modelo de gas ideal, represente la exergía específica del aire en Btu/lb para p variando entre 0,5 y 2 atm. El aire está en reposo y a una altura despreciable con respecto a un ambiente de referencia para la exergía para el cual $T_0 = 60°F$ y $p_0 = 1$ atm.

7.12 Cantidades molares iguales de dióxido de carbono y helio se mantienen en las mismas condiciones de presión y temperatura. ¿Cuál de ellos tiene un valor mayor de exergía en relación con el mismo estado ambiente de referencia? Considere aplicable el modelo de gas ideal con c_v constante para cada gas. No hay efectos significativos de movimiento o gravitatorios.

7.13 Vapor de amoniaco que se encuentra inicialmente a 1 bar y 20 °C está contenido en un recipiente rígido. El vapor se enfría hasta alcanzar una temperatura de –40°C. No se realiza trabajo durante el proceso. Calcule el calor transferido por unidad de masa y la variación de exergía específica que sufre el amoniaco, todo en kJ/kg. Comente los resultados. Tome $T_0 = 20°C$ y $p_0 = 1$ atm.

7.14 Como puede verse en la Fig. P7.14, dos kilogramos de agua sufren un proceso desde un estado inicial en que el agua es vapor saturado a 120°C, con velocidad de 30m/s y altura de 6 m hasta un estado final que se encuentra en estado de líquido saturado a 10°C, velocidad 25 m/s y altura de 3 m. Calcule, en kJ,

(a) la exergía en el estado inicial,

(b) la exergía en el estado final, y

(c) la variación de exergía. Tómese $T_0 = 25°C$, $p_0 = 1$ atm y $g = 9{,}8\ m/s^2$.

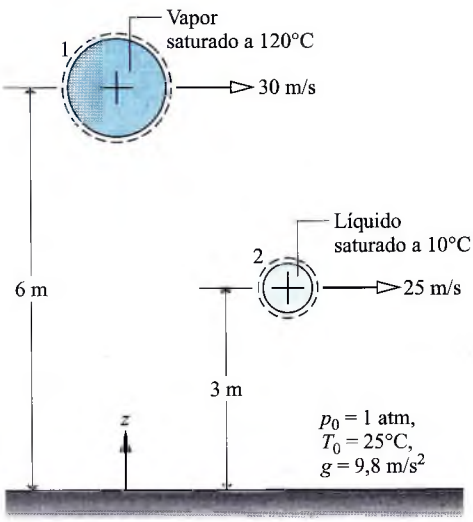


Figura P7.14

7.15 Un depósito rígido contiene 5kg de aire inicialmente a 900 K y 3 bar. El aire se enfría hasa 600 K, 2 bar. Suponiendo aplicable el modelo de gas ideal,

(a) represente en un diagrama T-v el estado inicial, el estado final y el estado muerto

(b) determine el calor transferido, en kJ.

(c) determine la variación de exergía, en kJ, e interprete su signo utilizando el diagrama T-v del apartado (a).

Tome $T_0 = 300$ k, $p_0 = 1$ bar e ignore los efectos cinéticos o gravitatorios.

Balance de exergía – Sistemas cerrados

7.16 Un kilogramo de Refrigerante 134a inicialmente a 6 bar y 80°C se enfría a presión constante mediante un proceso sin irreversibilidades internas hasta un estado final de líquido saturado. Considerando el refrigerante como sistema termodinámico, calcule el trabajo, el calor transferido y las cantidades de exergía transferida acompañando al trabajo y a la transferencia de calor, todo en kJ. Tome $T_0 = 20°C$ y $p_0 = 1$ atm.

7.17 Se calienta aire, inicialmente a 2 bar y 27°C, a presión constante hasta una temperatura final de 227°C, en un pro-

ceso internamente reversible. Determine los intercambios de calor, trabajo y exergía durante el proceso, para 1 kg de aire. Tome $T_0 = 280$ K y $p_0 = 1$ bar.

7.18 Un kilogramo de argón inicialmente a 1 bar y 27°C está contenido en un recipiente rígido y aislado. El argón se agita mediante una rueda de paletas hasta alcanzar una presión de 1,2 bar. Aplicando el modelo de gas ideal, calcular el trabajo intercambiado y la exergía destruida en el argón, ambos en kJ. Se pueden despreciar las variaciones de energía cinética y potencial. Tome $T_0 = 27$°C y $p_0 = 1$ atm.

7.19 Un kilogramo de R134a se comprime adiabáticamente desde un estado de vapor saturado a −10°C hasta un estado final en que la temperatura es 50°C y la presión es 8 bar. Calcule el trabajo y la exergía destruida. Tome $T_0 = 20$°C y $p_0 = 1$ bar.

7.20 Dos bloques sólidos, ambos de masa m y calor específico c, a temperaturas iniciales T_1 y T_2, respectivamente, se ponen en contacto térmico, estando aisladas las otras superficies externas, hasta que alcanzan el equilibrio.

(a) Obtenga una expresión de la exergía destruida en términos de m, c, T_1 y T_2, y la temperatura del ambiente, T_0.

(b) Demuestre que la exergía destruida no puede ser negativa.

(c) ¿Cuál es la causa de la destrucción de exergía en este caso?

7.21 Determine cuál de los siguientes dispositivos puede operar de la forma indicada en estado estacionario. Tome $T_0 = 27$°C.

(a) Dispositivo al que se le suministra una potencia eléctrica de 10 kW y que a su vez cede energía por transferencia de calor a través de un lugar de su superficie a 327°C. No hay ningún otro intercambio de energía.

(b) Dispositivo que recibe energía por transferencia de calor a través de un lugar de su superficie a 327°C. El dispositivo produce 10 kW de electricidad. No hay ningún otro intercambio de energía.

7.22 Dos kilogramos de mezcla bifásica líquido-vapor de agua, inicialmente a 300°C y $x_1 = 0{,}5$, sufre dos procesos diferentes descritos a continuación. En ambos casos la mezcla se lleva desde el estado inicial a un estado de vapor saturado, mientras el volumen permanece constante. Para cada proceso, calcule la variación de exergía del agua, las cantidades netas de transferencia de exergía por trabajo y calor y la exergía destruida, todo en kJ. Tome $T_0 = 300$ K, $p_0 = 1$ bar y desprecie los efectos cinéticos y gravitatorios. Comente la diferencia entre los valores de exergía destruida en cada caso:

(a) El proceso se lleva a cabo adiabáticamente agitando la mezcla con una rueda de paletas.

(b) El proceso se lleva a cabo mediante transferencia de calor desde un foco térmico a 900 k. La temperatura del agua en la zona donde tiene lugar la transferencia de calor es de 900 K.

7.23 Para el motor eléctrico del Problema 6.27, calcule el flujo de transferencia de exergía que acompaña al calor y el flujo de exergía destruida, ambos en kW. Exprese cada cantidad en términos de porcentaje respecto de la potencia eléctrica suministrada al motor. Tomar $T_0 = 293$ K.

7.24 Un foco térmico a 1200 K está separado de otro foco a 300 K mediante una barra cilíndrica aislada en sus superficies laterales. En situación estacionaria, la transferencia de energía por conducción tiene lugar a lo largo de toda la sección de la barra. El diámetro de la barra es de 2 cm, la longitud es L, y la conductividad térmica es 0,4 kW/m·K. Represente las siguientes cantidades, en kW, frente a L variando desde 0,01 hasta 1 m: el flujo de calor por conducción a través de la barra, el flujo de exergía que acompaña la transferencia de calor entrante y saliente de la barra, y la destrucción de exergía por unidad de tiempo. Tome $T_0 = 300$ K.

7.25 Un depósito de paredes rígidas y adiabáticas tiene dos compartimientos, de 1 m^3 cada uno, separados entre sí por una válvula. Inicialmente uno de los compartimientos está vacío y el otro contiene nitrógeno a 600 kPa y 80°C. Se abre la válvula y el nitrógeno se expande rellenando todo el volumen. Finalmente se alcanza el equilibrio.

(a) Determine la temperatura y presión finales del nitrógeno.

(b) Evalúe la exergía destruida del proceso.

(Tome $T_0 = 20$°C).

7.26 Una cantidad de aire inicialmente a 300 K y 1 bar experimenta los dos tipos de interacción descritos abajo. En ambos casos el aire alcanza un estado donde la temperatura es 500 K, permaneciendo su volumen constante. Las variaciones de energía cinética y potencial son despreciables. Para cada caso, determine la exergía destruida por unidad de masa de aire presente, en kJ/kg. Comente la diferencia entre los valores de la exergía destruida obtenidos. Tome $T_0 = 300$ K y $p_0 = 1$ atm.

(a) El incremento de temperatura se produce adiabáticamente agitando el aire con una rueda de paletas.

(b) El incremento de temperatura se consigue por transferencia de calor desde un foco térmico a 600 K. La temperatura del aire en el lugar donde se produce la transferencia de calor es de 600 K.

7.27 Un foco térmico a 1000 K está separado de otro foco térmico a 500 K por una barra cilíndrica aislada térmicamente en su superficie lateral. En estado estacionario, la energía se transfiere por conducción a través de la barra mediante un flujo de 10 kW. Calcule la exergía destruida en el proceso. Tome $T_0 = 300$ K.

7.28 La Fig. P7.28 ilustra un horno que emplea una resistencia eléctrica. En régimen estacionario, debe suministrarse

potencia eléctrica a la resistencia a razón de 8,5 kW por metro de longitud para mantenerla a 1500 K cuando las paredes del horno están a 500 K. Tome $T_0 = 300$ K.

(a) Para la resistencia eléctrica como sistema, determine la exergía asociada a la transferencia de calor y la exergía destruida, ambas en kW por metro de longitud.

(b) Para el espacio comprendido entre las paredes del horno y la resistencia, evalúe la exergía destruida, en kW por metro de longitud.

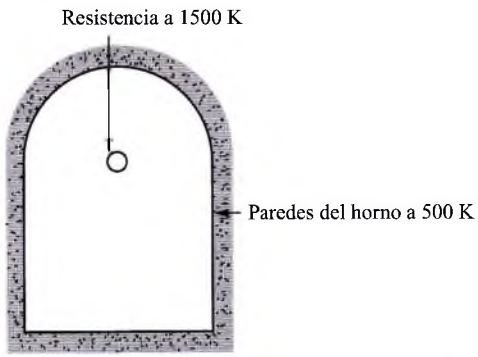


Figura P7.28

7.29 Una cantidad de 0,2 kg de agua, inicialmente a 9 bar y con un título del 40%, sufren una expansión internamente reversible a presión y temperatura constantes hasta alcanzar el estado de vapor saturado, mientras reciben energía por transferencia de calor a través de una pared delgada que los separa de un foco térmico a 600 K. Tome $T_0 = 25°C$ y $p_0 = 0{,}1$ MPa.

(a) Considerando como sistema el agua, evalúese el calor y el trabajo intercambiados así como las transferencias de exergía que acompañan a cada uno de ellos, en kJ.

(b) Evalúe la exergía destruida, en kJ, para un sistema ampliado que englobe al agua y a la pared. Compare este resultado con el obtenido en (a) y discuta la diferencia.

Balance de exergía – Volúmenes de control

7.30 El estado de un gas que fluye queda definido por h, s, C y z, donde la velocidad y la altura se expresan con relación al ambiente de referencia en el cual la temperatura es T_0 y la presión p_0. Determine el máximo trabajo teórico, por unidad de masa de gas de flujo, que podría obtenerse en un volumen de control con una entrada (el gas) y una salida (el gas en su estado muerto), que funcionara en estado estacionario e intercambiando calor sólo con el ambiente a temperatura T_0. Discuta el resultado obtenido.

7.31 Las siguientes condiciones representan el estado de entrada a un volumen de control. Calcule, en cada caso, la exergía y la exergía de flujo específicas, en kJ/kg. La velocidad dada es el valor relativo a un ambiente de referencia para la exergía con $T_0 = 20°C$, y $p_0 = 1$ bar.

(a) vapor de agua a 100 bar, 520°C 100 m/s,

(b) amoníaco a 3 bar, 0°C, 5 m/s,

(c) nitrógeno (N_2) como gas ideal a 50 bar, 527°C, 200 m/s.

7.32 Se conduce agua a 25°C y 1 bar desde un lago de montaña situado a 1 km por encima de un valle y se la deja caer a través de la turbina de una central hidráulica hasta un estanque en la base del valle. Suponiendo funcionamiento estacionario, calcule el flujo de masa mínimo teórico requerido para generar una potencia eléctrica de 1MW. Tome $T_0 = 25°C$ y $p_0 = 1$ bar.

7.33 Vapor de agua, inicialmente a 4,0 MPa y 400°C, entra en una turbina aislada térmicamente que funciona en modo estacionario y se expansiona hasta hasta vapor saturado a 0,1 MPa. Se pueden despreciar los efectos en la energía cinética y potencial.

(a) Calcule el trabajo desarrollado y la exergía destruida, en kJ por kg de vapor de agua que atraviesa la turbina.

(b) Calcule el *máximo* trabajo teórico por unidad de masa circulante, en kJ/kg, que podría desarrollar cualquier volumen de control con una entrada y una salida, funcionando estacionariamente, por el cual pasa vapor que entra y sale en las mismas condiciones especificadas anteriormente y a la vez se produjese una pérdida de calor al ambiente que se encuentra a T_0.

Compare los resultados de los apartados (a) y (b) y coméntelos. Tome $T_0 = 27°C$ y $p_0 = 0{,}1$ MPa.

7.34 Entra aire en una turbina aislada que funciona en modo estacionario a 8 bar, 500 K y 150 m/s. A la salida las condiciones son 1 bar, 320 K y 10 m/s. Se pueden despreciar los efectos en la energía potencial.

(a) Calcule el trabajo desarrollado y la exergía destruida, en kJ por kg de aire que pasa a través de la turbina.

(b) Calcule el *máximo* trabajo teórico por unidad de masa circulante, en kJ/kg que podría ser desarrollado por cualquier volumen de control con una entrada y una salida, funcionando estacionariamente, por el cual pasa vapor que entra y sale en las mismas condiciones especificadas anteriormente y a la vez se produjese una pérdida de calor al ambiente que se encuentra a T_0.

Compare los resultados de los apartados (a) y (b) y coméntelos. Tome $T_0 = 300$ K, y $p_0 = 0{,}1$ MPa.

7.35 En una turbina que opera en estado estacionario entra vapor a una presión de 30 bar, una temperatura de 400°C y una velocidad de 160 m/s. El vapor sale de la turbina saturado a 100°C y con una velocidad de 100 m/s. Existe una pérdida de energía por transferencia de calor de la turbina al ambiente a razón de 30 kJ/kg. La temperatura superficial

media de la turbina es de 400 K. Para la turbina, determine, en kJ/kg de vapor (considere $T_0 = 22°C$ y $p_0 = 0{,}1$ MPa):

(a) el trabajo desarrollado,

(b) la magnitud y dirección de la transferencia de exergía que acompaña al flujo de calor,

(c) la exergía destruida.

La turbina de vapor está instalada en una industria donde la temperatura ambiente es de 27°C. Responda a los apartados anteriores considerando ahora como sistema uno que incluye a la turbina y una parte del entorno tal que en su superficie externa la transferencia de calor indicada ocurre a 27°C. Compare los resultados obtenidos.

7.36 En una turbina aislada que opera en estado estacionario entra vapor a una presión de 1,4 MPa, y una temperatura de 350°C con un flujo de masa de 0,125 kg/s. A la salida de la misma la presión es de 100 kPa. Represente la temperatura del vapor de salida, en °C, la potencia desarrollada por la turbina, en kW, y la exergía destruida dentro de la turbina, en kW, todo frente al rendimiento isoentrópico de la turbina, variando entre 0 y 100%. Desprecie las variaciones de energía cinética y potencial. Tome $T_0 = 20°C$, y $p_0 = 0{,}1$ MPa.

7.37 Una turbina de vapor térmicamente aislada y con flujo estacionario puede hacerse funcionar a carga parcial estrangulando el vapor a una presión más baja, antes de que entre en la turbina. Antes de la estrangulación, el vapor el vapor está a 200 lbf/in^2 y 600°F. Después de la estrangulación la presión es de 150 lbf/in^2. A la salida de la turbina el vapor está a 1 lbf/in^2 y con título x. Represente la exergía destruida, en kg/kg de vapor, para la válvula de estrangulación y la turbina, frente a x en el intervalo de 90 a 100%. Se pueden despreciar las variaciones en la energía cinética y potencial. Tome $T_0 = 60°F$ y $p_0 = 1$ atm.

7.38 Un compresor adiabático de aire opera en estado estacionario. El aire entra a 1,4 bar, 17°C y 70 m/s, y abandona el compresor a 4,2 bar, 147°C y 110 m/s. Determine el trabajo requerido por el compresor y la exergía destruida por kg de aire comprimido. Exprese la exergía destruida como un porcentaje de la potencia consumida por el compresor. Tome $T_0 = 290$ K y $p_0 = 1$ bar.

7.39 Un compresor rodeado por una camisa de agua y que funciona en régimen estacionario toma un flujo volumétrico de 0,18 m^3/s de aire a 20°C y 100 kPa descargándolo a 500 kPa y 160°C. El agua de refrigeración entra a la camisa a 15°C y 100 kPa con un flujo másico de 0,2 kg/s, y sale a 25°C y prácticamente a la misma presión de entrada. Determine la potencia consumida por el compresor y la exergía destruida en kW.

7.40 Entra aire en un compresor axial, en unas condiciones de 27°C y 1,3 bar. Se comprime hasta 2,7 bar consumiendo un trabajo de 94,6 kJ/kg de aire a través del compresor. El calor transferido al ambiente es de 14 kJ/kg a través de su superficie que se encuentra a 40°C. Se pueden despreciar los efectos de energía cinética y potencial. Calcule la exergía destruida y la transferencia de exergía que acompaña al flujo de calor, en kJ por kg de flujo de aire. Exprese cada uno como porcentaje del trabajo suministrado al compresor. Tome $T_0 = 20°C$ y $p_0 = 1$ atm.

7.41 Un intercambiador a contracorriente opera en estado estacionario. El fluido caliente es agua que entra como vapor saturado a 1 bar y sale como líquido saturado a la misma presión. El fluido frío es aire que entra a 300 K y 1 bar y sale a 335 K con una pérdida despreciable de presión. Calcule:

(a) la relación de flujos másicos, en kg de aire por kg de vapor,

(b) la disminución de la exergía de flujo para el agua, en kJ/kg,

(c) el incremento de la exergía de flujo para el aire, en kJ/kg,

(d) la exergía destruida, en kJ por kg de vapor,

Tome $T_0 = 300$ K, $p_0 = 1$ bar y considere que el intercambiador no cede calor al ambiente y que son despreciables las variaciones de energía cinética y potencial.

7.42 Al condensador de una central térmica de 100 MW de potencia entra un flujo de $2{,}6 \times 10^5$ kg/h de vapor de agua saturado a 0,008 MPa y sale como líquido saturado a la misma presión. El agua de refrigeración entra a 15°C y sale a 35°C sin cambio apreciable en la presión. En situación estacionaria, calcule:

(a) el flujo de energía neta que sale de la planta con el agua de refrigaración, en MW,

(b) el flujo de exergía neta que sale de la planta con el agua de refrigeración, en MW.

Compare los resultados de los apartados (a) y (b) y coméntelos. ¿Qué posibles aprovechamientos del agua de refrigeración serían posibles? Tome $T_0 = 20°C$ y $p_0 = 0{,}1$ MPa.

7.43 Si el equipo de recuperación de potencia del problema 6.43 desarrolla una potencia neta de 6 kW, calcule, en kW:

(a) el flujo de exergía que entra acompañando al flujo de calor,

(b) el flujo *neto* de exergía que introduce el vapor,

(c) el flujo de exergía destruida, dentro del dispositivo.

Tome $T_0 = 293$ K $p_0 = 1$ bar.

7.44 Un flujo de oxígeno entra a una tobera a 3,8 MPa, 387°C y 10 m/s. A la salida de la tobera las condiciones son de 150 kPa, 37°C y 750 m/s. Tome $T_0 = 20°C$ y $p_0 = 1$ atm.

(a) Para un volumen de control que incluye la tobera, determine la transferencia de calor, en kJ por kg de flujo de oxígeno. ¿Qué información adicional sería necesaria para calcular la exergía destruida?

(b) Para un volumen de control que incluya la tobera y una parte de su entorno inmediato de modo que la transferencia de calor ocurra a temperatura T_0, calcule la exergía destruida, en kJ por kg de flujo de oxígeno.

7.45 Se dispone de vapor a 3 MPa y 700°C en un punto de una planta industrial. En otro punto se requiere vapor a 2 MPa y 400°C. Un ingeniero sugiere estrangular el primero hasta 2 MPa y luego enfriarlo a 400°C por transferencia de calor al entorno, que está a 20°C.

(a) Evalúe esta sugerencia mediante un análisis exergético.

(b) Suponiendo que el coste de la exergía es de 0,09 euros (15 pts.)/kWh, valore en euros esta alternativa para un flujo másico de 1 kg/s y 8000 horas de funcionamiento anual.

(c) Sugiera otros métodos alternativos con mayor eficiencia exergética. ¿Qué consideraciones económicas deberían hacerse para seleccionar la mejor alternativa?

Tome $T_0 = 20°C$, $p_0 = 0{,}1$ MPa.

7.46 Considere el calentador abierto de agua del problema 6.42. Para un flujo de masa saliente de 1 kg/s, calcular el coste de la exergía destruida en 8000 horas de funcionamiento anual. Suponga que el coste de la exergía es de 0,09 euros (15 pts.)/kWh. Tome $T_0 = 20°C$ y $p_0 = 1$ atm.

7.47 Si la planta de turbina de gas del problema 6.39 desarrolla una potencia neta de 0,7 MW, calcule, en MW:

(a) el flujo de transferencia de exergía que acompaña al flujo de calor cedido al aire que atraviesa el intercambiador de calor,

(b) el flujo neto de exergía que se lleva el flujo de aire,

(c) el flujo total de exergía destruida en la planta de potencia.

Tome $T_0 = 295$ K /22°C, $p_0 = 0{,}95$ bar.

7.48 A un intercambiador de calor a contraflujo, que opera estacionariamente, entra aire a 22°C, 0,1 MPa y sale a 7°C, cediendo calor a un flujo de Refrigerante 134a que entra a 0,2 MPa, título de 0,2, y un caudal másico de 30 kg/h. El refrigerante sale a 0°C. No hay variaciones significativas en la presión de ambos flujos. Calcule:

(a) el flujo de calor, en kJ/h, absorbido por el refrigerante,

(b) la variación del flujo de exergía correspondiente a cada uno de los dos flujos másicos, en kJ/h, y compare ambos valores.

Las condiciones ambientales son: $T_0 = 22°C$ y $p_0 = 0{,}1$ MPa. Se pueden despreciar las variaciones de energía cinética y potencial.

7.49 Aplique el balance de exergía a la instalación del problema 6.47, y calcule, en BTU/s, la variación del flujo de exergía que sufre el agua, al pasar del estado 1 al estado 4. Tome $T_0 = 500°R$ y $p_0 = 1$ atm.

Eficiencia exergética

7.50 Represente la eficiencia exergética dada por la Ec. 7.39b frente a T_u/T_0 para $T_f/T_0 = 0{,}8$ y $\eta = 0{,}4$; 0,6; 0,8; 1,0. ¿Qué puede deducirse de la gráfica cuando T_u/T_0 es fijo? ¿Y cuando ϵ es fijo? Discútalo.

7.51 La temperatura del agua contenida en un depósito cerrado y aislado se incrementa desde 15 hasta 50°C mediante una corriente eléctrica que atraviesa una resistencia eléctrica que se encuentra en el interior del depósito. Defina y calcule una eficiencia exergética para este calentador. Considere que el agua es incompresible y que los estados de la resistencia y el depósito no cambian. Tome $T_0 = 15°C$.

7.52 Un flujo de aire entra al conducto adiabático mostrado en la Fig. P7.52 a 60°F y 1 atm, y sale de él a 140°F y una presión sólo ligeramente inferior a 1 atm. La resistencia eléctrica consume una potencia de 0,1 kW. Si el sistema funciona en régimen estacionario,

(a) determine la exergía destruida, en kW;

(b) defina y calcule la eficiencia exergética de este proceso.

Tome $T_0 = 60°F$, $p_0 = 1$ atm

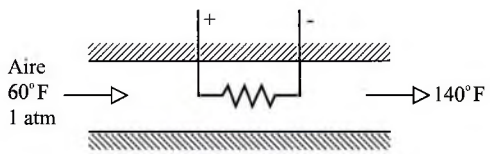


Figura P7.52

7.53 Determine la eficiencia exergética de los equipos analizados en los problemas 7.22 a 7.24 y 7.28.

7.54 Las medidas realizadas durante el funcionamiento estacionario de un secador de pelo indican que el aire sale a una temperatura de 83°C con una velocidad de 9,1 m/s a través de un área de 18,7 cm^2. Como se ve en la figura adjunta el

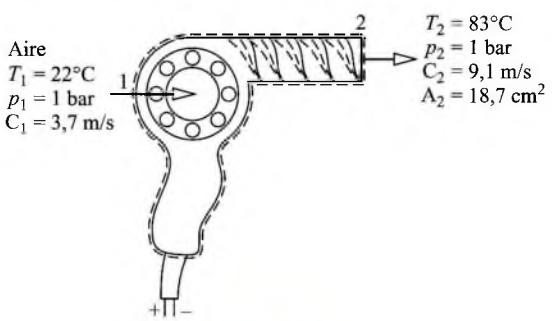


Figura P7.54

aire entra a una temperatura de 22°C y una presión de 1 bar, con una velocidad de 3,7 m/s. Puede considerarse que la presión no varía entre la entrada y la salida. Asimismo puede considerarse que no hay flujo de calor significativo entre el secador y el entorno y que son nulos los efectos de energía potencial. Tome T_0 = 22°C. Para el secador:

(a) calcule la potencia consumida en kW,

(b) defina y calcule la eficiencia exergética.

7.55 Un flujo másico de aire de 5 kg/s a 7 bar y 1000°C entra en una turbina y se expande hasta 1,5 bar y 665°C. La turbina funciona estacionariamente con un flujo de calor al entorno despreciable. Considerando aplicable el modelo de gas ideal con $\gamma = 1{,}35$ y despreciando las variaciones de energía cinética y potencial, calcule:

(a) el rendimiento isoentrópico de la turbina,

(b) la eficiencia exergética de la turbina.

Tome T_0 = 25°C p_0 = 1 atm.

7.56 Una bomba que funciona estacionariamente recibe agua en estado de líquido saturado a 0,1 bar y descarga agua a 10 MPa. El rendimiento isoentrópico de la bomba es del 70%. Despreciando las variaciones de energía cinética y potencial y el flujo de calor al entorno, calcule:

(a) la exergía destruida, en kJ por kg de flujo de agua,

(b) la eficiencia exergética de la bomba.

Tome T_0 = 25°C.

7.57 Un flujo de gas argón entra en una turbina adiabática a 1000°C y 2 MPa, y sale a 350 kPa. El flujo másico de gas es de 0,5 kg/s. Represente cada una de las magnitudes siguientes, frente a la temperatura de salida de la turbina, en °C:

(a) la potencia desarrollada, en kW,

(b) la exergía destruida, en kW,

(c) la eficiencia exergética.

Tome T_0 = 20°C y p_0 = 1 bar. Pueden considerarse despreciables las variaciones de energía cinética y potencial.

7.58 Un compresor toma 1 kg/s de aire a 1 bar y 25°C comprimiéndolo hasta 8 bar y 160°C. La transferencia de calor a su entorno es de 100 kW.

(a) Calcule la potencia consumida, en kW.

(b) Defina y evalúe la eficiencia exergética.

7.59 En un intercambiador a contracorriente fluyen en conductos separados fuel y agua. Ambos líquidos pueden considerarse incompresibles con calor específico constante de 2,1 y 4,2 kJ/kg·K, respectivamente. Ninguno experimenta una pérdida significativa de presión a su paso por el intercambiador. El fuel se enfría desde 440 hasta 320 K, mientras que el agua se calienta desde 290 K hasta la temperatura T. Los flujos másicos son de 800 y 3200 kg/h, respectivamente. La transferencia de calor del intercambiador a su entorno es despreciable. Calcule:

(a) la temperatura T, en K,

(b) la exergía destruida, en kJ/h,

(c) la eficiencia exergética.

Tome T_0 =17°C p_0 = 1 atm.

7.60 En la caldera de una central térmica el agua fluye a través de sus tubos a 0,8 MPa, calentándose de 150 a 240°C a presión constante. El flujo másico de agua es de 100 kg/s. Los gases de combustión pasan sobre los tubos enfriándose desde 1067 hasta 547°C en un proceso a presión constante. Estos pueden modelarse como si fueran un gas ideal de la misma composición que el aire. No existe una transferencia de calor significativa entre la caldera y su entorno. Suponiendo la condición de régimen estacionario y nulas las variaciones de energía cinética y potencial, determine:

(a) el flujo másico de los gases de combustión en kg/s,

(b) la exergía destruida, en kJ/s,

(c) la eficiencia exergética del proceso dada por la Ec. 7.45.

Tome T_0 = 25°C, p_0 = 1 atm.

7.61 A un intercambiador de calor a contracorriente que opera en estado estacionario entra refrigerante 134a a –20°C y con un título del 35% y sale como vapor saturado a –20°C. El aire entra independientemente con un flujo de 4 kg/s y se enfría a presión constante de 1 bar desde 300 hasta 260 K. Puede considerarse que el intercambiador es adiabático y que no hay variaciones de energía cinética y potencial.

(a) Represente la variación de la temperatura de cada flujo con la posición del mismo a lo largo del interior del intercambiador, tal y como se ve en la Fig. 7.6. Localice T_0 en el diagrama.

(b) Determine el flujo de exergía destruida dentro del intercambiador, en kW.

(c) Defina y calcule una eficiencia exergética para el intercambiador.

Tome T_0 = 300 K y p_0 = 1 bar.

Termoeconomía

7.62 El coste total por unidad de tiempo para un dispositivo varía con la pérdida de carga para el flujo que atraviesa el dispositivo, $(p_1 - p_2)$, según:

$$\dot{C} = c_1 (p_1 - p_2)^{-1/3} + c_2 (p_1 - p_2)$$

donde las ces son las constantes que incorporan los factores económicos. El primer término del segundo miembro representa el coste del capital y y el segundo término representa el coste de operación (potencia de bombeo).

(a) Represente en una gráfica la variación de $\dot{C}$ frente a $(p_1 - p_2)$.

(b) En el punto de coste total mínimo, calcule la contribución de los costes de capital y operación a los costes totales, cada uno en porcentaje. Discuta los resultados.

7.63 La Fig. P7.63 muestra una caldera en estado estacionario. El vapor sale de la caldera con una exergía de flujo específica de 1300 kJ/kg, y un flujo de masa de $5{,}69\times10^4$ kg/h. El coste de adquisición y operación de la caldera es de 109,6 €/h. La relación entre la exergía del vapor saliente respecto de la exergía del combustible entrante es de 0,45. El coste unitario basado en la exergía del combustible es de 1,8 euros por 10^6 kJ. Si el coste por unidad de tiempo del aire de combustión, agua de alimentación, flujo de calor con el entorno, y productos salientes de la combustión se desprecian:

(a) Desarrolle una expresión para el coste unitario basado en la exergía del vapor saliente de la caldera.

(b) Con los resultados del apartado (a), calcule el coste unitario del vapor, en céntimos de euro por kg de flujo de vapor.

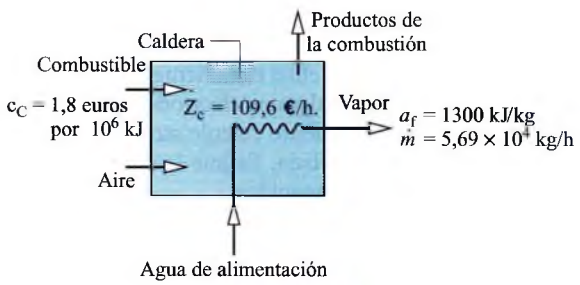


Figura P7.63

7.64 Un sistema de cogeneración que opera en estado estacionario se muestra esquemáticamente en la Fig. P7.64. Los flujos de exergía por unidad de tiempo que acompaña a los flujos entrantes y salientes se muestran en la figura, en MW. El combustible usado tiene un coste unitario de 7 céntimos de euro por kWh de exergía. El coste de adquisición y operación del sistema es de 2168,6 €/h. El agua de alimentación y el aire de combustión entran con coste exergético despreciable. Los productos de la combustión se descargan directamente al entorno con coste despreciable. Pueden despreciarse las pérdidas de calor al entorno.

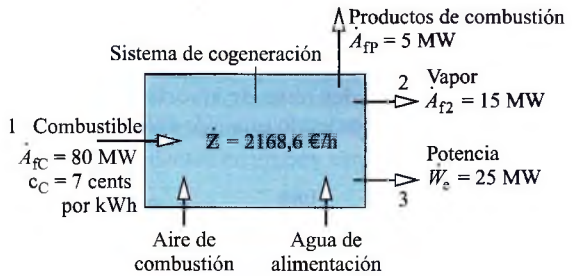


Figura P7.64

(a) Calcule la destrucción de exergía por unidad de tiempo, en el interior del sistema de cogeneración, en MW.

(b) Defina y calcule una eficiencia exergética para el sistema.

(c) Considerando que la potencia y el vapor tienen el mismo coste unitario basado en la exergía, calcule el coste unitario, en céntimos de euro por kWh. Calcule también los costes de la potencia y el vapor en euros/h.

7.65 La tabla adjunta da nuevas especificaciones para el estado del vapor de proceso que sale de la turbina, en u/h, del Ejemplo 7.10. El coste de adquisición y operación de la turbina varía con la potencia en MW, según $\dot{Z}_t = 7{,}2\,\dot{W}_e$. El resto de los datos no varían.

p_2 (bar)	40	30	20	9	5	2	1
T_2 (°C)	436	398	349	262	205	120	sat

Represente, frente a p_2 en bar,

(a) la potencia $\dot{W}_e$ en MW,

(b) el coste unitario de la potencia y el vapor de proceso, en céntimos de euro por kWh de exergía,

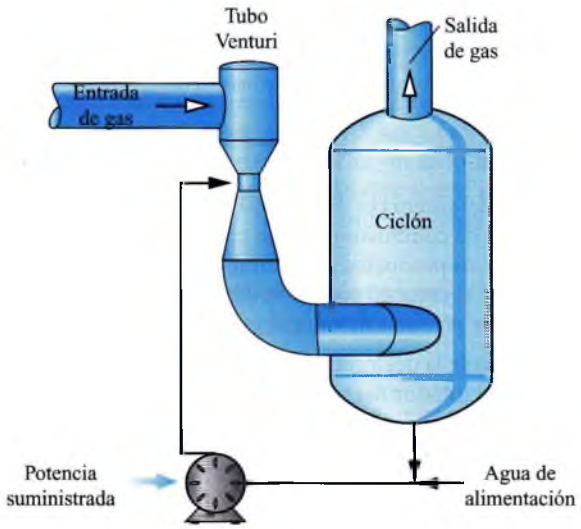
(c) el coste unitario del vapor de proceso, en céntimos de euro por kg de flujo de vapor.

Problemas de diseño y de final abierto

7.1D Un supermercado consume anualmente 2×10^6 kWh de energía eléctrica para iluminación, calefacción, aire acondicionado y refrigeración. ¿Cuál sería el coste de esta energía si el supermercado estuviera ubicado en su ciudad? Si el consumo fuera atendido por aerogeneradores, determine el número *mínimo* teórico de ellos y el *real*, partiendo de un determinado tipo y de los datos apropiados de velocidad del viento. ¿Recomendaría el uso de aerogeneradores para esta aplicación? Discútalo.

7.2D Un dispositivo compuesto por un *tubo Venturi* y un *ciclón* se emplea para limpiar un flujo de gas nitrógeno de las

partículas contaminantes que lo acompañan. La Fig. P7.2D muestra un esquema y los datos de operación. Si el *coste de inversión* es de $6{\times}10^3$ € y el dispositivo funciona 60 horas por semana, determine los *costes* de amortización y operación del dispositivo, suponiendo una *vida útil* de cinco años.



Caída de presión en el Venturi:	55,1 kPa
Potencia de la bomba:	0,15 kW
Flujo másico del gas:	24,755 kg/h
Temperatura del gas:	
Entrada	37,8°C
Salida	36,1°C
Presión de entrada del gas:	474,3 kPa

Figura P7.2D

7.3D Un sistema de *cogeneración* produce simultáneamente 10 MW de energía eléctrica y vapor de 4,5 bar para un proceso industrial. La turbina recibe $0{,}82 \times 10^5$ kg/h de vapor a 45 bar y 400°C de una caldera. El coste unitario del vapor producido por la caldera es de 0,004 €/kg y la *amortización* de la turbina supone 36×10^5 €/año. Evalúe el coste de la energía eléctrica producida, en €/kWh, y el coste del vapor de proceso, en €/kg. Se dispone de agua de refrigeración a 10°C y 1 atm.

7.4D Una propuesta de ahorro de energía para automóviles emplearía un sistema de *recuperación de energía* que utiliza el motor del vehículo para comprimir aire cuando el vehículo se desacelera hasta parar. Cuando se pone en marcha de nuevo, el aire comprimido podría accionar un motor de aire que ayudaría al motor del automóvil en la aceleración del vehículo. Especifique el diseño de los depósitos de almacenamiento de aire (tamaño, forma y materiales) que permitirían que el motor de aire *por sí solo* llevara al vehículo al menos hasta una velocidad del 75% de la previa al comienzo del proceso de frenado. Incorpórense medidas de seguridad en el diseño. Prepare un diagrama que muestre la localización en el interior del vehículo de los principales componentes del sistema diseñado.

7.5D Las empresas eléctricas emplean grandes centrales nucleares y centrales térmicas de carbón para atender la *demanda base*. En *períodos punta* de alta demanda se utilizan motores diesel y turbinas de gas que consumen combustibles más caros para atender el exceso de demanda a un *coste elevado*. Una idea para que la operación global resulte económicamente más favorable sería operar a plena carga las centrales que atienden la demanda base, incluso cuando la demanda es baja, y almacenar el exceso de energía producida para atender la sobredemanda en los períodos punta. Escriba un resumen en que se discutan los fundamentos físicos y costes económicos de los siguientes dispositivos de *almacenamiento*: centrales hidroeléctricas reversibles, almacenamiento de aire comprimido, baterías eléctricas, almacenamiento magnético en superconductores. Dibuje esquemas de los distintos dispositivos destacando sus componentes principales.

7.6D Usando la información técnica contenida en los catálogos de los fabricantes, defina claramente y calcule la eficiencia termodinámica de algunos electrodomésticos. Si dicha información es insuficiente calcule su valor utilizando la instrumentación apropiada. Estime la incertidumbre asociada a los resultados obtenidos.

7.7D Una agencia gubernamental ha solicitado proyectos tecnológicos en el área de recuperación de *exergía*. El propósito es desarrollar dispositivos de generación de potencia a pequeña escala para aplicaciones especialmente duras con requerimientos de potencia comprendidos entre los cientos de mW hasta varios W. La potencia debe obtenerse a partir de recursos medioambientales tales como gradientes térmicos y químicos, combustibles naturales (savia de árboles. plantas, sustancias de desecho, etc.), viento, energía solar. sonido y vibraciones y movimiento mecánico, incluyendo el movimiento humano. Los dispositivos deben funcionar también con ninguna o muy poca intervención humana. Diseñe un sistema que cumpla con todos estos requerimientos. Identifique claramente el objeto de su aplicación y explique sus principios de funcionamiento. Haga una estimación de su tamaño, peso y potencia de salida esperada.

7.8D En los diseños convencionales de los ciclos de potencia, la exergía se obtiene por transferencia de calor desde productos de combustión calientes, que se van enfriando a presión aproximadamente constante, mientras la exergía se descarga por transferencia de calor al agua o al aire en condiciones ambientales. Diseñe un ciclo de potencia teórico que en funcionamiento estacionario desarrolle el trabajo

neto *teórico máximo* por ciclo, a partir de la exergía suministrada por el enfriamiento de los productos de la combustión y descargue la exergía por transferencia de calor al ambiente. Discuta las dificultades prácticas que supone el funcionamiento de las plantas de potencia actuales para trabajar con dicho ciclo teórico.

7.9D Los planos iniciales para el nuevo espacio de una fábrica especifican 1000 luces fluorescentes cada una con dos tubos convencionales de 2,5 m que comparten un balasto magnético sencillo. Las luces funcionarán desde las 7 de la mañana hasta las 10 de la noche durante cinco días a la semana, 350 días al año. Existen tubos más caros de alta eficiencia que requieren balastos electrónicos más caros pero que usan considerablemente menos energía para funcionar. Considerando los costes iniciales y los de operación, determine qué sistema es preferible en este caso y prepare un informe con sus hallazgos al respecto. Utilice datos de fabricantes y tarifas eléctricas industriales para estimar los costes. Tenga en cuenta que los niveles de luminosidad deben ser equivalentes en ambos sistemas.

7.10D El *análisis pinch* (o *tecnología pinch*) es una metodología típica para optimizar el diseño de las redes de intercambiadores de calor en sistemas térmicos complejos. Dicho análisis usa una primera aproximación gráfica para incorporar los razonamientos del segundo principio. Escriba un informe sobre el papel del análisis *pinch* dentro de la *termoeconomía*.

INSTALACIONES DE PRODUCCIÓN DE POTENCIA MEDIANTE VAPOR

8

Introducción

Una meta importante de la ingeniería es proyectar instalaciones que realicen las conversiones deseadas entre los distintos tipos de energía. Este capítulo y el siguiente tratan el análisis de algunos tipos de instalaciones de generación de potencia, cada uno de los cuales produce una potencia neta, a partir de una fuente de energía de tipo químico (combustible fósil), nuclear, o solar. En este capítulo se describen algunos de los dispositivos empleados para producir potencia y se explica cómo pueden modelarse termodinámicamente tales instalaciones. La discusión está organizada en tres áreas principales de aplicación: centrales térmicas de vapor, centrales térmicas con turbinas de gas y motores de combustión interna. Estas instalaciones de potencia, junto con las centrales hidroeléctricas, producen virtualmente toda la energía eléctrica y mecánica utilizada mundialmente. El ***objetivo de este capítulo*** es el estudio de centrales térmicas de *vapor* en las que el *fluido de trabajo* se vaporiza y condensa alternativamente. El capítulo 9 estudia turbinas de gas y motores de combustión interna en los que el fluido de trabajo es siempre un gas.

objetivo del capítulo

8.1 LAS INSTALACIONES DE POTENCIA DE VAPOR

Los procesos que tienen lugar en las instalaciones de generación de potencia son altamente complicados y se precisan idealizaciones para desarrollar modelos termodinámicos adecuados. Tales modelos son muy importantes en la etapa inicial del diseño técnico. Aunque el estudio de modelos simplificados proporciona en general sólo conclusiones cualitativas sobre el rendimiento de los equipos reales, los modelos a veces permiten deducciones acerca de cómo afectan al rendimiento real cambios en los principales parámetros de funcionamiento. También proporcionan un marco relativamente sencillo en el que discutir las funciones y beneficios de acciones tendentes a mejorar el rendimiento global.

La mayoría de las centrales generadoras de electricidad son variaciones de centrales térmicas de vapor en las que el fluido de trabajo es el agua. En la Fig. 8.1 se muestran esquemáticamente los componentes básicos de una central térmica de vapor simplificada. Para facilitar el análisis termodinámico, la planta global puede descomponerse en cuatro subsistemas principales identificados por las letras A a D en el diagrama. El objetivo de nuestras consideraciones en este capítulo es el subsistema A, donde tiene lugar la conversión de *calor en trabajo*. Pero antes haremos unas breves consideraciones de los otros subsistemas.

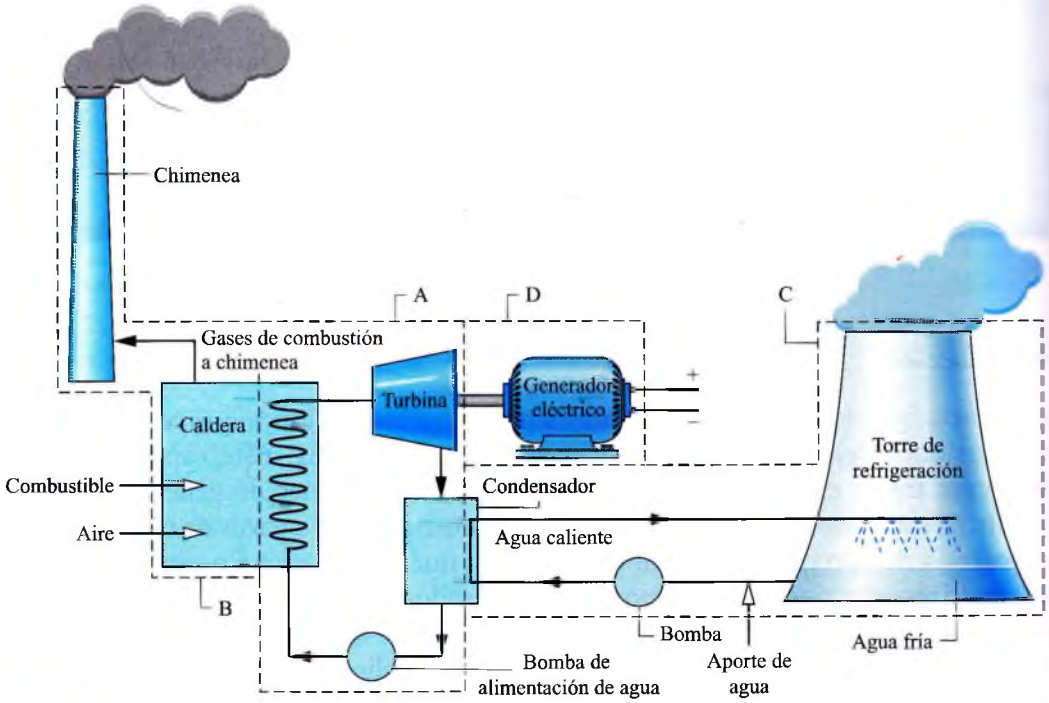


Figura 8.1 Componentes básicos de una central térmica de vapor.

La función del subsistema B es proporcionar la energía necesaria para vaporizar el agua que pasa a través de la caldera. En las centrales térmicas de combustible fosil, esto se consigue mediante la transferencia de calor *al* fluido de trabajo que pasa por las superficies de intercambio en la caldera, *desde* los gases calientes producidos en la combustión de un combustible fósil. En las centrales nucleares, el origen de la energía es la reacción nuclear controlada, que tiene lugar en el reactor. En este caso se utiliza agua presurizada o un metal líquido para transferir al fluido de trabajo la energía obtenida en la reacción nuclear mediante intercambiadores de calor especialmente diseñados. Las centrales solares tienen receptores que recogen y concentran la radiación solar para vaporizar el fluido de trabajo. Independientemente de la fuente de energía, el vapor producido en la caldera pasa a través de una turbina donde se expande hasta una presión más baja. El eje de la turbina se conecta a un generador eléctrico (subsistema D). El vapor que sale de la turbina pasa al condensador, donde se condensa en el exterior de tubos por los que circula agua fría. El circuito de agua de refrigeración constituye el subsistema C. En la central de la figura, el agua caliente se envía a la torre de refrigeración, donde la energía captada en el condensador se cede a la atmósfera. El agua de refrigeración se envía de nuevo al condensador.

Consideraciones ambientales y de seguridad definen las interacciones permitidas entre los subsistemas B y C y el entorno. Una de las principales dificultades para la ubicación de una central de vapor es la disponibilidad de suficiente cantidad de agua para refrigerar. Por esta razón y para minimizar los efectos de la *contaminación térmica* muchas centrales eléctricas utilizan actualmente torres de refrigeración. Además de la cuestión del agua de refrigeración, aspectos como la seguridad del proceso y el transporte o distribución del combustible, el control de la emisión de contaminantes y el vertido de residuos, deben tenerse

en cuenta tanto en las centrales térmicas como en las nucleares para garantizar la seguridad y el funcionamiento con un nivel aceptable de impacto medio ambiental. Las centrales eléctricas solares son consideradas como no contaminantes y seguras, pero actualmente son demasiado costosas para utilizarlas de forma generalizada.

Volviendo de nuevo al subsistema A de la Fig. 8.1, puede verse que cada unidad de masa recorre periódicamente un ciclo termodinámico ya que el fluido de trabajo circula a través de los cuatro componentes interconectados. Por lo tanto, algunos conceptos relativos a *ciclos termodinámicos de potencia* introducidos en capítulos anteriores son importantes para la presente discusión. Debe recalcarse que el principio de conservación de la energía exige que el trabajo neto desarrollado por un ciclo de potencia sea igual al calor neto intercambiado. Una deducción importante del segundo principio es que el rendimiento térmico, que indica qué cantidad de calor absorbido se transforma en trabajo neto obtenido, debe ser inferior al 100%. Las discusiones previas también nos indican que la reducción de las irreversibilidades supone una mejora de la eficiencia termodinámica. Sin embargo, el grado en que pueden reducirse las irreversibilidades en las instalaciones de generación de potencia depende de factores termodinámicos y económicos, además de otros.

8.2 ANÁLISIS DE LAS INSTALACIONES DE POTENCIA CON VAPOR: EL CICLO RANKINE

Todos los fundamentos necesarios para el análisis termodinámico de las instalaciones de generación de potencia ya se introdujeron anteriormente. Estos fundamentos son los principios de conservación de la masa y de la energía, el segundo principio de la Termodinámica y la determinación de propiedades termodinámicas. Estos principios pueden aplicarse a los componentes individuales de una central tales como turbinas, bombas e intercambiadores de calor, así como al conjunto de la central térmica, por complicada que sea. El objeto de esta sección es introducir el ***ciclo Rankine,*** que es un ciclo termodinámico que caracteriza al subsistema denominado A en la Fig. 8.1. La presentación comienza por considerar el análisis termodinámico de este subsistema.

ciclo Rankine

8.2.1 CÁLCULO DE LAS PRINCIPALES TRANSFERENCIAS DE CALOR Y TRABAJO

Las principales transferencias de calor y trabajo del subsistema A se ilustran en la Fig. 8.2. En las discusiones que siguen tomaremos como transferencias *positivas de energía las indicadas por la dirección de las flechas*. Las pérdidas inevitables de calor que tienen lugar entre los componentes de la central y su entorno se ignoran aquí para simplificar. Los efectos de las energías cinética y potencial se consideran también despreciables. Cada componente se analiza en estado estacionario. La utilización de los principios de conservación de masa y de energía, junto con estas idealizaciones, permite desarrollar expresiones para la energía transferida en los equipos mostrados en la Fig. 8.2, empezando por el estado 1 y siguiendo con cada componente hasta completar el ciclo. Nótese que toda unidad de masa que sigue periódicamente esa trayectoria desarrolla un ciclo termodinámico.

CRITERIO METODOLÓGICO

Turbina. El vapor generado en la caldera en el estado 1, con presión y temperatura elevadas, se expande a través de la turbina para producir trabajo, descargándose en el condensador en el estado 2 a baja presión. Despreciando el calor transferido al ambiente, los balances de masa y energía en términos de potencia para el volumen de control de la turbina se reducen en estado estacionario a

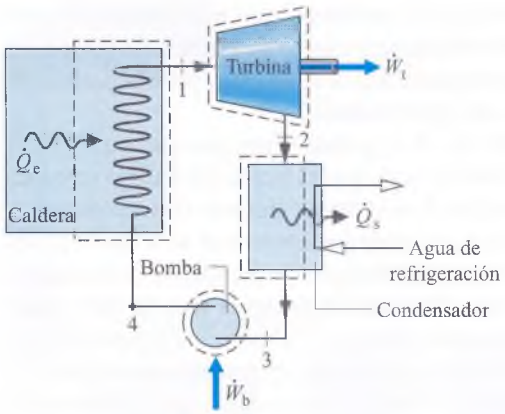


Figura 8.2 Principales transferencias de calor y trabajo del subsistema A.

$$0 = \cancel{\dot{Q}_{vc}}^{0} - \dot{W}_t + \dot{m}\left[h_1 - h_2 + \frac{C_1^2 - \cancel{C_2^2}^{0}}{2} + \cancel{g(z_1 - z_2)}^{0}\right]$$

o bien

$$\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}} = h_1 - h_2 \tag{8.1}$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico del fluido de trabajo y $\dot{W}_t/\dot{m}$ es el trabajo desarrollado por unidad de masa que circula por la turbina. Como ya se ha dicho, los efectos de las energías cinética y potencial se desprecian.

Condensador. En el condensador se transfiere calor del vapor al agua de refrigeración que circula en un flujo separado. El vapor condensa y la temperatura del agua de refrigeración aumenta. En estado estacionario, los balances de masa y energía para el volumen de control que incluye el lado de condensación del intercambiador de calor nos dan:

$$\frac{\dot{Q}_s}{\dot{m}} = h_2 - h_3 \tag{8.2}$$

donde $\dot{Q}_s/\dot{m}$ es la energía transferida en forma de calor *desde* el fluido de trabajo al agua de refrigeración, por unidad de masa del fluido de trabajo que atraviesa el condensador. Esta energía transferida es positiva en la dirección de la flecha en la Fig. 8.2.

Bomba. El líquido procedente del condensador en el estado 3 es bombeado desde la presión del condensador hasta la presión más alta de la caldera. Considerando un volumen de control que rodee la bomba y suponiendo que no hay transferencia de calor con el ambiente, los balances de masa y energía nos dan

$$\frac{\dot{W}_b}{\dot{m}} = h_4 - h_3 \tag{8.3}$$

donde $\dot{W}_b/\dot{m}$ es el trabajo *consumido* por unidad de masa que circula a través de la bomba. Esta energía transferida es positiva en la dirección de la flecha en la Fig. 8.2.

Caldera. El fluido de trabajo completa un ciclo cuando el líquido procedente de la bomba en 4, llamado ***agua de alimentación*** de la caldera, se calienta hasta la saturación y se evapora en la caldera. Considerando un volumen de control que incluya los tubos y elementos de la caldera que llevan el agua de alimentación desde el estado 4 al estado 1, los balances de masa y energía nos dan

agua de alimentación

$$\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}} = h_1 - h_4 \tag{8.4}$$

donde $\dot{Q}_e/\dot{m}$ es el flujo de calor transferido por la fuente de energía al fluido de trabajo por unidad de masa que atraviesa la caldera.

Parámetros de funcionamiento. El rendimiento térmico indica la cantidad de energía recibida por el fluido de trabajo en la caldera que se convierte en trabajo neto producido. Utilizando las cantidades y expresiones introducidas antes, el ***rendimiento térmico*** del ciclo de potencia de la Fig. 8.2 es

$$\eta = \frac{\dot{W}_t/\dot{m} - \dot{W}_b/\dot{m}}{\dot{Q}_e/\dot{m}} = \frac{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)}{h_1 - h_4} \tag{8.5a}$$

rendimiento térmico

El trabajo neto producido es igual al calor neto intercambiado. Así, el rendimiento térmico puede expresarse alternativamente como

$$\eta = \frac{\dot{Q}_e/\dot{m} - \dot{Q}_s/\dot{m}}{\dot{Q}_e/\dot{m}} = 1 - \frac{\dot{Q}_s/\dot{m}}{\dot{Q}_e/\dot{m}}$$
$$= \left(1 - \frac{(h_2 - h_3)}{(h_1 - h_4)}\right) \tag{8.5b}$$

El ***consumo específico de combustible*** es la cantidad de energía que, como flujo de calor absorbido, medido en kJ o kcal, necesita el ciclo para producir una unidad de trabajo, medido en kW·h. Por tanto, este consumo específico es el valor inverso del rendimiento térmico, expresado en las unidades correspondientes, por ejemplo en kcal/kW·h.

consumo específico de combustible

Otro parámetro utilizado para describir el funcionamiento de una central térmica es la ***relación de trabajos,*** rw, definida como la relación entre el trabajo consumido por la bomba y el trabajo desarrollado por la turbina. Con las ecuaciones 8.1 y 8.3, la relación de trabajos del ciclo de potencia de la Fig. 8.2 es

relación de trabajos

$$\text{rw} = \frac{\dot{W}_b/\dot{m}}{\dot{W}_t/\dot{m}} = \frac{(h_4 - h_3)}{(h_1 - h_2)} \tag{8.6}$$

En los ejemplos siguientes se comprueba que la variación de entalpía específica del vapor que se expande en la turbina es mucho mayor que el aumento de entalpía del líquido que pasa a través de la bomba. Así, la relación de trabajos es muy baja para ciclos de potencia con vapor.

Si los estados 1 a 4 están definidos, pueden aplicarse las Ecs. 8.1 a 8.6 para determinar el comportamiento termodinámico de una central térmica de vapor básica. Puesto que han sido desarrolladas a partir de balances de masa y energía, estas ecuaciones son aplicables indistintamente para comportamientos reales cuando existen irreversibilidades y para

comportamientos ideales en ausencia de tales efectos. Podría suponerse que las irreversibilidades de los diferentes componentes de la central térmica afectan al rendimiento global y, en efecto, esto es así. No obstante, resulta instructivo considerar un ciclo ideal en el que no existen irreversibilidades, pues tal ciclo establece un *límite superior* en el rendimiento del ciclo Rankine. El ciclo ideal también proporciona una imagen simplificada para estudiar diferentes aspectos del funcionamiento de las centrales térmicas de vapor.

8.2.2 EL CICLO RANKINE IDEAL

Si el fluido de trabajo pasa a través de los diversos componentes de un ciclo simple de vapor sin irreversibilidades, no existirán pérdidas de presión por rozamiento en la caldera y el condensador y el fluido de trabajo pasará a través de estos equipos a presión constante. También, en ausencia de irreversibilidades y sin transferencia de calor al entorno, los procesos en la turbina y la bomba serán isoentrópicos. Un ciclo con estas idealizaciones es el

ciclo Rankine ideal

ciclo Rankine ideal mostrado en la Fig. 8.3.

Como se ve en la Fig. 8.3, el fluido de trabajo sufre la siguiente serie de procesos internamente reversibles:

Proceso 1-2: Expansión isoentrópica del fluido de trabajo a través de la turbina desde vapor saturado en el estado 1 hasta la presión del condensador.

Proceso 2-3: Transferencia de calor *desde* el fluido de trabajo cuando fluye a presión constante por el condensador, siendo líquido saturado en el estado 3.

Proceso 3-4: Compresión isoentrópica en la bomba hasta el estado 4 dentro de la zona de líquido.

Proceso 4-1: Transferencia de calor *hacia* el fluido de trabajo cuando circula a presión constante a través de la caldera, completándose el ciclo.

El ciclo Rankine ideal tiene también la posibilidad de sobrecalentar el vapor, como en el ciclo 1′-2′-3-4-1′. La importancia del sobrecalentamiento se discutirá en la Sec. 8.3.

Como se supone que la bomba opera sin irreversibilidades, la Ec. 6.61 puede utilizarse como alternativa a la Ec. 8.3 para evaluar su trabajo de compresión. Es decir,

$$\left(\frac{\dot{W}_b}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\ \text{rev}}} = \int_3^4 v\, dp \tag{8.7a}$$

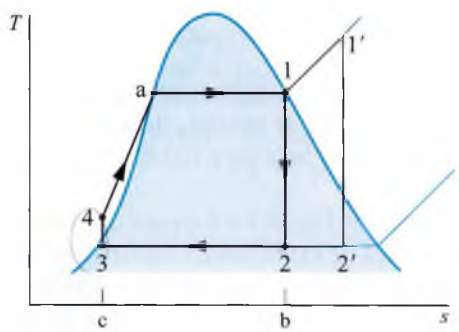


Figura 8.3 Diagrama temperatura-entropía del ciclo Rankine ideal.

donde el signo menos se ha omitido para obtener un valor positivo en la integral, de acuerdo con el signo adoptado previamente para el trabajo de la bomba en la Ec. 8.3. El subíndice "int rev" se ha puesto para recordar que esta expresión está restringida a un proceso de compresión internamente reversible. Sin embargo, dicho subíndice no se precisa en la Ec. 8.3, porque ésta expresa los principios de conservación de la masa y de la energía y éstos no se limitan a procesos internamente reversibles.

El cálculo de la integral de la Ec. 8.7a exige una relación entre el volumen específico y la presión para el proceso. Dado que el volumen específico del líquido varía normalmente muy poco entre la entrada y la salida de la bomba, una aproximación plausible al valor de la integral se tiene tomando el volumen específico a la entrada de la bomba, v_3, como constante en el proceso. Entonces

$$\left(\frac{\dot{W}_b}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\ \text{rev}}} \approx v_3 (p_4 - p_3) \tag{8.7b}$$

El ejemplo siguiente es una ilustración del análisis de un ciclo Rankine ideal. Nótese que en este ejemplo y en los que siguen se utiliza una metodología ligeramente distinta de la habitual. En el apartado ***Análisis*** de la solución la atención se centra inicialmente en la evaluación sistemática de la entalpía específica y otros valores de propiedades necesarias para cada estado identificado numéricamente en el ciclo. Esto elimina la necesidad de interrumpir la solución repetidamente para determinar propiedades y refuerza los datos conocidos sobre los procesos que tienen lugar en cada componente, ya que la información e hipótesis dadas son necesarias normalmente para fijar cada uno de los estados numerados.

CRITERIO METODOLÓGICO

Ejemplo 8.1

PROBLEMA CICLO RANKINE IDEAL

El fluido de trabajo de un ciclo Rankine ideal es vapor de agua. A la turbina entra vapor saturado a 8,0 MPa y del condensador sale líquido saturado a la presión de 0,008 MPa. La potencia neta obtenida es 100 MW. Determínese para el ciclo: **(a)** el rendimiento térmico, **(b)** la relación de trabajos, **(c)** el flujo másico de vapor, en kg/h, **(d)** el flujo de calor absorbido, $\dot{Q}_e$, por el fluido de trabajo a su paso por la caldera, en MW, **(e)** el fujo de calor cedido, $\dot{Q}_s$, por el fluido de trabajo en el condensador, en MW, **(f)** el flujo másico de agua de refrigeración en el condensador, en kg/h, si el agua entra en el condensador a 15°C y sale a 35°C.

SOLUCIÓN

Conocido: Un ciclo Rankine ideal funciona con vapor como fluido de trabajo. Se conocen las presiones de caldera y condensador y también la potencia neta producida.

Se debe hallar: El rendimiento térmico, la relación de trabajos, el flujo másico de vapor, en kg/h, el calor absorbido por el fluido de trabajo en la caldera, en MW, el calor cedido por el vapor en el condensador, en MW, el flujo másico de agua de refrigeración en el condensador, si entra a 15°C y sale a 35°C.

Datos conocidos y diagramas:

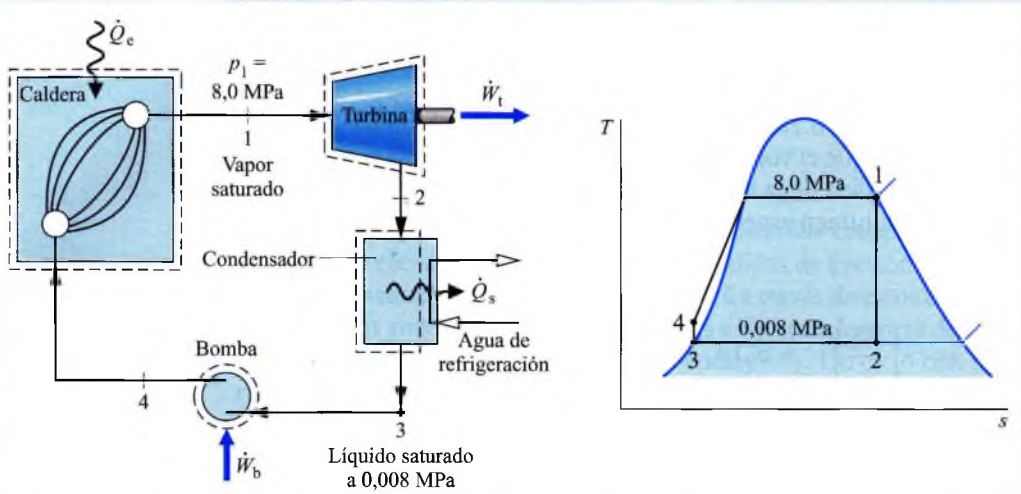


Figura E8.3

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente del ciclo se analiza como un volumen de control en estado estacionario. Los volúmenes de control se muestran en el diagrama definidos por líneas discontinuas
2. Todos los procesos que realiza el fluido de trabajo son internamente reversibles.
3. La turbina y la bomba funcionan adiabáticamente.
4. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.
5. A la turbina entra vapor saturado. El condensado sale del condensador como líquido saturado.

Análisis: Para comenzar el análisis fijamos los estados principales localizados en el diagrama *T-s* adjunto. Empezando por la entrada a la turbina, la presión es 8,0 MPa y el vapor es saturado, entonces de la Tabla A-3, $h_1 = 2758{,}0$ kJ/kg y $s_1 = 5{,}7432$ kJ/kg · K. ❶

El estado 2 queda determinado por $p_2 = 0{,}008$ MPa y por el hecho de que la entropía específica es constante para la expansión adiabática e internamente reversible a través de la turbina. Usando los datos del líquido y vapor saturados de la Tabla A-3, el título del estado 2 es

$$x_2 = \frac{s_2 - s_f}{s_g - s_f} = \frac{5{,}7432 - 0{,}5926}{7{,}6361} = 0{,}6745$$

La entalpía es entonces

$$h_2 = h_f + x_2 h_{fg} = 173{,}88 + (0{,}6745) \cdot 2403{,}1 = 1794{,}8 \text{ kJ/kg}$$

El estado 3 es líquido saturado a 0,008 MPa, entonces $h_3 = 173{,}88$ kJ/kg.

El estado 4 queda determinado por la presión de caldera p_4 y la entropía específica $s_4 = s_3$. En principio, la entalpía específica h_4 se calcula por interpolación en las tablas de líquido subenfriado. Sin embargo, ya que los datos tabulados del líquido subenfriado son relativamente escasos, es más conveniente despejar h_4 de la Ec. 8.3 y utilizar la Ec. 8.7b para obtener una aproximación del trabajo en la bomba. Procediendo así

$$h_4 = h_3 + \dot{W}_b/\dot{m} = h_3 + v_3 (p_4 - p_3)$$

Utilizando valores de la Tabla A-3

$$h_4 = 173{,}88 \text{ kJ/kg} + (1{,}0084 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg})\,(8{,}0 - 0{,}008)\text{ MPa}\left|\frac{10^6 \text{N/m}^2}{1 \text{ MPa}}\right|\left|\frac{\text{kJ}}{10^3 \text{ N} \cdot \text{m}}\right|$$

$$= (173{,}88 + 8{,}06 = 181{,}94 \text{ kJ/kg})$$

(a) La potencia *neta* desarrollada por el ciclo es

$$\dot{W}_{\text{ciclo}} = \dot{W}_t - \dot{W}_b$$

Los balances de masa y energía aplicados a la turbina y la bomba nos dan, respectivamente,

$$\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}} = h_1 - h_2 \quad \text{y} \quad \frac{\dot{W}_b}{\dot{m}} = h_4 - h_3$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico de vapor por unidad de tiempo. El calor absorbido por el fluido de trabajo en la caldera se determina con los balances de masa y energía

$$\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}} = h_1 - h_4$$

El rendimiento térmico es entonces

$$\eta = \frac{\dot{W}_t - \dot{W}_b}{\dot{Q}_e} = \frac{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)}{h_1 - h_4} = \frac{(2758{,}0 - 1794{,}8) - (181{,}94 - 173{,}88)\text{kJ/kg}}{(2758{,}0 - 181{,}94)\text{kJ/kg}} = 0{,}371(37{,}1\%)$$

(b) La relación de trabajos es

$$\text{rw} = \frac{\dot{W}_b}{\dot{W}_t} = \frac{h_4 - h_3}{h_1 - h_2} = \frac{(181{,}94 - 173{,}88)\text{ kJ/kg}}{(2758{,}0 - 1794{,}8)\text{ kJ/kg}} = \frac{8{,}06}{963{,}2} = 8{,}37 \times 10^{-3}(0{,}84\%)$$

(c) El flujo másico de vapor se obtiene a partir de la expresión de la potencia neta dada en el apartado (a). Así,

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_{\text{ciclo}}}{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)} = \frac{(100 \text{ MW})\,|10^3 \text{ kW/MW}|\,|3600\text{s/h}|}{(963{,}2 - 8{,}06)\text{ kJ/kg}} = 3{,}77 \times 10^5 \text{ kg/h}$$

(d) Con la expresión para $\dot{Q}_e$ del apartado (a) y los valores de entalpía específica previamente determinados

$$\dot{Q}_e = \dot{m}(h_1 - h_4) = \frac{(3{,}77 \times 10^5 \text{ kg/h})\,(2758{,}0 - 181{,}94)\text{ kJ/kg}}{|3600\text{s/h}|\,|1000\text{kW/MW}|} = 269{,}77 \text{ MW}$$

(e) Aplicando los balances de masa y energía al volumen de control que contiene el lado del vapor en el condensador

$$\dot{Q}_s = \dot{m}(h_2 - h_3) = \frac{(3{,}77 \times 10^5 \text{ kg/h})\,(1794{,}8 - 173{,}88)\text{kJ/kg}}{|3600\text{s/h}|\,|1000\text{kW/MW}|} = 169{,}75 \text{ MW}$$

Obsérvese que la relación entre $\dot{Q}_s$ y $\dot{Q}_e$ es 0,629 (62,9%).

Alternativamente, $\dot{Q}_s$ se puede determinar por un balance de energía aplicado *globalmente* a la central térmica. En estado estacionario, la potencia neta desarrollada es igual al calor neto intercambiado por la planta

$$\dot{W}_{\text{ciclo}} = \dot{Q}_e - \dot{Q}_s$$

Reordenando esta expresión y sustituyendo valores

$$\dot{Q}_s = \dot{Q}_e - \dot{W}_{ciclo} = 269{,}77\ \text{MW} - 100\ \text{MW} = 169{,}77\ \text{MW}$$

La pequeña diferencia con el valor anterior se debe al redondeo.

(f) Tomando un volumen de control alrededor del condensador, los balances de masa y energía nos dan para la situación estacionaria

$$0 = \cancelto{0}{\dot{Q}_{vc}} - \cancelto{0}{\dot{W}_{vc}} + \dot{m}_w (h_{w,e} - h_{w,s}) + \dot{m}(h_2 - h_3)$$

donde $\dot{m}_w$ es el flujo másico de agua de refrigeración. Despejando $\dot{m}_w$,

$$\dot{m}_w = \frac{\dot{m}(h_2 - h_3)}{(h_{w,s} - h_{w,e})}$$

El numerador de esta expresión ha sido calculado en el apartado (e). Para el agua de refrigeración, $h \approx h_f(T)$, por lo que para calcular la entalpía del agua de refrigeración en la entrada y la salida se utilizan los valores de la Tabla A-2,

$$\dot{m}_w = \frac{(169{,}75\ \text{MW})\,|10^3\ \text{kW/MW}|\,|3600\text{s/h}|}{(146{,}68 - 62{,}99)\text{kJ/kg}} = 7{,}3 \times 10^6\ \text{kg/h}$$

---

1 En este ejemplo se introduce una metodología de resolución de problemas ligeramente modificada. Comenzamos con el cálculo sistemático de la entapía específica en cada uno de los estados numerados.

2 Obsérvese que la relación de trabajos es relativamente baja en el ciclo Rankine. En este caso el trabajo requerido para el funcionamiento de la bomba es menor que el 1% del producido por la turbina.

3 En este ejemplo, el 62,9% de la energía térmica absorbida por el fluido de trabajo es cedida al agua de refrigeración. A pesar de la considerable energía que tiene el agua de refrigeración, su exergía es pequeña ya que la temperatura de salida del agua es solamente unos pocos grados mayor que la del ambiente. Véase la Sec. 8.6 para una discusión adicional.

8.2.3 EFECTOS DE LAS PRESIONES DE CALDERA Y CONDENSADOR EN EL CICLO RANKINE

Ya que el ciclo Rankine ideal tiene todos sus procesos internamente reversibles, puede obtenerse una expresión para el rendimiento térmico en términos de la temperatura *media* a la que ocurren los procesos de interacción térmica. Podemos comenzar el desarrollo de esta expresión observando que el área bajo las líneas de los procesos de la Fig. 8.3 puede interpretarse como el calor transferido por unidad de masa que evoluciona a través de los equipos respectivos. Por ejemplo, el área total 1-b-c-4-a-1 representa el calor absorbido por unidad de masa que pasa a través de la caldera. Simbólicamente

$$\left(\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\ \text{rev}}} = \int_4^1 T\,ds = \text{área}\quad 1-\text{b}-\text{c}-4-\text{a}-1$$

La integral se puede expresar en términos de la temperatura media de absorción de calor, $\bar{T}_e$, como sigue:

$$\left(\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = \bar{T}_e(s_1 - s_4)$$

donde la barra superior denota *promedio*. Igualmente, el área 2-b-c-3-2 representa la cantidad de calor cedida por unidad de masa a su paso por el condensador

$$\left(\frac{\dot{Q}_s}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = T_s(s_2 - s_3) = \text{área}\quad 2-\text{b}-\text{c}-3-2$$
$$= T_s(s_1 - s_4)$$

donde T_s es la temperatura del vapor en el condensador del ciclo Rankine ideal representado en la Fig. 8.3. El rendimiento térmico del ciclo Rankine ideal se expresa en términos de estos calores transferidos como

$$\eta_{\text{ideal}} = 1 - \frac{(\dot{Q}_s/\dot{m})_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}}}{(\dot{Q}_e/\dot{m})_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}}} = 1 - \frac{T_s}{\bar{T}_e} \tag{8.8}$$

El análisis de la Ec. 8.8 nos muestra que el rendimiento térmico del ciclo ideal tiende a aumentar cuando la temperatura media a la que se absorbe el calor aumenta y/o la temperatura a la que el calor se cede disminuye. Con razonamientos similares, estas conclusiones pueden obtenerse para otros ciclos ideales considerados en este capítulo y en los siguientes.

La Ec. 8.8 se puede emplear para estudiar el efecto sobre el rendimiento que tienen los cambios en las presiones de caldera y condensador. A pesar de que estas conclusiones se han obtenido con referencia al ciclo Rankine ideal, también son válidas cualitativamente para centrales de vapor reales. La Fig. 8.4a muestra dos ciclos ideales que tienen la misma

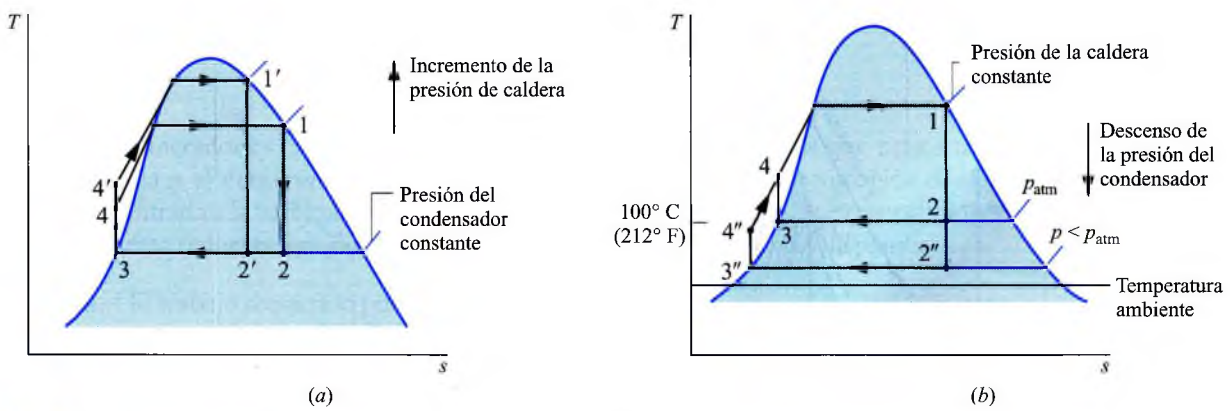


Figura 8.4 Efectos de los cambios en las presiones de operación en el ciclo Rankine ideal. (*a*) Efecto de la presión de caldera. (*b*) Efecto de la presión de condensador.

presión en el condensador pero diferentes presiones en la caldera. Examinando estos ciclos se ve que la temperatura media de absorción de calor es mayor para el ciclo 1'-2'-3'-4'-1' que para el ciclo 1-2-3-4-1. El rendimiento térmico tiende a aumentar si aumenta la presión de caldera del ciclo Rankine ideal.

La Fig. 8.4b muestra dos ciclos con la misma presión de caldera pero con dos presiones diferentes en el condensador. Un condensador opera a presión atmosférica y otro a una presión *menor que* la atmosférica. La temperatura del calor cedido por el ciclo 1-2-3-4-1 que condensa a presión atmosférica es 100°C. La temperatura de cesión de calor en el ciclo a baja presión 1-2"-3"-4"-1 es más baja, y por tanto este ciclo tiene un rendimiento térmico mayor. El rendimiento térmico aumenta cuando decrece la presión del condensador.

La presión más baja posible en el condensador es la presión de saturación correspondiente a la temperatura ambiente, ya que ésta es la temperatura más baja posible de cesión de calor al ambiente. El objetivo de mantener la presión lo más baja posible a la salida de la turbina es la principal razón para incluir el condensador en una central térmica, ya que sería posible enviar agua líquida a presión atmosférica a la caldera por una bomba, y descargar el vapor directamente a la atmósfera a la salida de la turbina. Sin embargo, incluyendo un condensador en el que el vapor tiene una presión *más baja que la atmosférica*, la turbina tiene una región de presión baja a la que descargar con un significativo incremento en el trabajo neto y el rendimiento térmico. El empleo del condensador también permite que el fluido de trabajo recorra un ciclo cerrado. Esta disposición supone una circulación continua del mismo, pudiendo así utilizar agua tratada que es menos corrosiva que el agua de red.

Comparación con el ciclo de Carnot. La forma de la Ec. 8.8 es similar a la expresión utilizada para calcular el rendimiento del ciclo de potencia de Carnot introducido en la Sec. 5.7. Sin embargo, refiriéndonos a la Fig. 8.5, es evidente que el ciclo Rankine ideal 1-2-3-4-4'-1 tiene un rendimiento térmico menor que el ciclo de Carnot 1-2-3'-4'-1 con las mismas temperaturas máxima T_C y mínima T_F, ya que la temperatura media entre 4 y 4' es menor que T_C. A pesar de su mayor rendimiento térmico, el ciclo de Carnot tiene dos limitaciones como modelo para el ciclo de potencia de vapor básico. La primera es que el

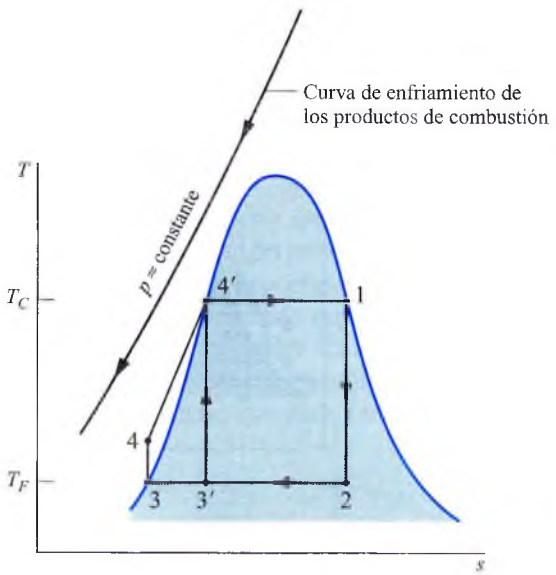


Figura 8.5 Ilustración que compara el ciclo Rankine ideal con el ciclo de Carnot.

calor que pasa al fluido de trabajo en una central térmica de vapor se obtiene normalmente del enfriamiento a presión constante de productos calientes de combustión. Para aprovechar totalmente la energía liberada en la combustión, los productos calientes deben enfriarse lo máximo posible. La primera parte del calentamiento del ciclo Rankine, mostrado en la Fig. 8.5, proceso 4-4', se obtiene por enfriamiento de los productos de combustión *por debajo* de la temperatura máxima T_C. Con el ciclo de Carnot, sin embargo, los productos de combustión no pueden enfriarse a temperaturas *menores* que T_C. Se produce así un menor aprovechamiento de la energía de combustión. El segundo inconveniente de los ciclos de potencia de Carnot afecta al proceso de la bomba. Obsérvese que el estado 3' de la Fig. 8.5 es una mezcla bifásica de líquido-vapor. El desarrollo de bombas que operan con mezclas de dos fases, como la requerida por el ciclo de Carnot 1-2-3'-4'-1, tiene problemas prácticos importantes. Es mucho más sencillo condensar el vapor completamente para que la bomba sólo se alimente con líquido, como ocurre en el ciclo Rankine. La compresión de 3 a 4 y el calentamiento a presión constante sin trabajo, de 4 a 4', son procesos que pueden llevarse a cabo, de modo muy aproximado, en la práctica.

8.2.4 PRINCIPALES IRREVERSIBILIDADES Y PÉRDIDAS

Diferentes irreversibilidades y pérdidas están asociadas con cada uno de los cuatro subsistemas mostrados en la Fig. 8.1. Algunos de estos efectos tienen una influencia más importante sobre el rendimiento que otros. Vamos a considerar las irreversibilidades y pérdidas experimentadas por el fluido de trabajo que circula a través del circuito cerrado del ciclo Rankine.

Turbina. La principal irreversibilidad que experimenta el fluido de trabajo está asociada con la expansión en la turbina. El calor transferido al ambiente por la turbina representa una pérdida, pero, puesto que es normalmente de importancia secundaria, se ignora en las discusiones siguientes. Como ilustra el proceso 1-2 de la Fig. 8.6, una expansión real a través de la turbina va acompañada de un incremento de entropía. El trabajo desarrollado por unidad de masa en este proceso es menor que el correspondiente a la expansión isoentrópica 1-2s. El rendimiento de la turbina η_t introducido en la Sec. 6.8 permite tener en cuenta el efecto de las irreversibilidades dentro de la turbina relacionando el trabajo real con el trabajo isoentrópico. Designados los estados como en la Fig. 8.6, el rendimiento isoentrópico es

$$\eta_t = \frac{(\dot{W}_t/\dot{m})}{(\dot{W}_t/\dot{m})_s} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} \tag{8.9}$$

donde el numerador es el trabajo real desarrollado por unidad de masa que pasa a través de la turbina y el denominador es el trabajo para una expansión isoentrópica desde el estado de entrada a la turbina hasta la presión de salida de la turbina. Las irreversibilidades dentro de ésta reducen significativamente el trabajo neto producido por la planta.

Bomba. El trabajo requerido por la bomba, para vencer los efectos del rozamiento, también reduce el trabajo neto producido por la planta. En ausencia de transferencia de calor con el ambiente, la entropía crece a través de la bomba. El proceso 3-4 de la Fig. 8.6 ilustra el proceso real de la bomba. El trabajo necesario para este proceso es *mayor* que para el correspondiente proceso isoentrópico 3-4s. El rendimiento isoentrópico de la bomba η_b introducido en la Sec. 6.8 tiene en cuenta el efecto de las irreversibilidades dentro de la

bomba relacionando las cantidades de trabajo real e isoentrópico. Designados los estados como en la Fig. 8.6, el rendimiento isoentrópico de la bomba es

$$\eta_b = \frac{(\dot{W}_b/\dot{m})_s}{(\dot{W}_b/\dot{m})} = \frac{h_{4s} - h_3}{h_4 - h_3} \tag{8.10}$$

En esta expresión, el trabajo de la bomba para el proceso isoentrópico aparece en el numerador. El trabajo real de la bomba, que es mayor, está en el denominador. Ya que el trabajo de la bomba es mucho menor que el de la turbina, las irreversibilidades en la bomba tienen un impacto en el trabajo neto del ciclo mucho menor que las irreversibilidades en la turbina.

Otras irreversibilidades. Las irreversibilidades de turbina y bomba mencionadas antes son irreversibilidades *internas* que experimenta el fluido de trabajo cuando fluye a través del ciclo Rankine. Sin embargo, las fuentes más significativas de irreversibilidad en una central térmica de combustible fósil están asociadas con la combustión del combustible y la consiguiente transferencia de calor desde los productos de combustión calientes al fluido de trabajo del ciclo. Estos efectos ocurren en el entorno del subsistema denominado A en la Fig. 8.1 y son irreversibilidades *externas* del ciclo Rankine. Estas irreversibilidades se analizan en la Secs. 8.6 y el Cap. 13 utilizando el concepto de exergía.

Otro efecto que ocurre en el entorno es la descarga de energía al agua de refrigeración durante la condensación del fluido de trabajo. A pesar de la gran cantidad de energía que retira el agua de refrigeración, su *utilidad* es limitada. Para condensadores en los que el vapor condensa a una temperatura cercana a la del ambiente, el agua de refrigeración experimenta un aumento de temperatura de sólo unos pocos grados por encima de la temperatura ambiente cuando pasa a través del condensador y tiene, pues, una utilidad limitada. En consecuencia, la importancia de esta pérdida es mucho menor de lo que sugiere la magnitud de la energía transferida al agua de refrigeración. La utilidad del agua de refrigeración del condensador se considera más adelante en la Sec. 8.6 utilizando el concepto de exergía.

Además de las anteriores, hay otras fuentes de irreversibilidad relativamente menos importantes. Por ejemplo, las pérdidas de calor a través de las superficies de los equipos de la planta tienen un efecto negativo en el rendimiento ya que tales pérdidas reducen la cantidad de trabajo obtenido a partir del calor absorbido. Los efectos del rozamiento que provocan caídas de presión en el fluido de trabajo son las fuentes de irreversibilidad que actúan en la caldera, el condensador y las tuberías que conectan diversos equipos. Un aná-

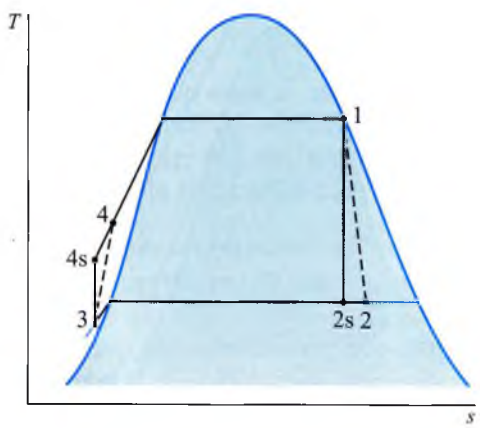


Figura 8.6 Diagrama temperatura-entropía que muestra los efectos de las irreversibilidades en la turbina y la bomba.

lisis termodinámico detallado contabilizaría estos efectos. Sin embargo, para simplificar, en las siguientes discusiones se ignoran. Así, la Fig. 8.6 no muestra caídas de presión en la caldera y condensador o entre componentes de la planta. Otro efecto negativo se debe al estado 3 de la Fig. 8.6. En este estado, la temperatura del fluido de trabajo que sale del condensador es más baja que la temperatura de condensación correspondiente a la presión del condensador. Esto es una desventaja ya que se requerirá una mayor cantidad de calor en la caldera para llevar el agua hasta vapor saturado.

En el ejemplo siguiente se modifica el ciclo Rankine ideal del ejemplo 8.1 para incluir los efectos de las irreversibilidades en la turbina y en la bomba.

Ejemplo 8.2

PROBLEMA CICLO RANKINE CON IRREVERSIBILIDADES

Reconsidere el ciclo de potencia del ejemplo 8.1 pero incluyendo en el análisis que la turbina y la bomba tienen un rendimiento isoentrópico del 85%. Determínese para el ciclo modificado **(a)** el rendimiento térmico, **(b)** el flujo másico de vapor por unidad de tiempo, en kg/h, para una potencia neta de salida de 100 MW, **(c)** el flujo de calor transferido por unidad de tiempo $\dot{Q}_e$ al fluido de trabajo desde la caldera, en MW, **(d)** el flujo de calor transferido por unidad de tiempo $\dot{Q}_s$ por el vapor que condensa en el condensador, en MW, **(e)** el flujo másico de agua de refrigeración en el condensador, en kg/h, si ésta entra a 15°C y sale a 35°C. Discútanse los efectos en el ciclo de vapor de las irreversibilidades en la turbina y la bomba.

SOLUCIÓN

Conocido: Un ciclo de potencia opera con vapor como fluido de trabajo. La turbina y la bomba tienen ambas un rendimiento isoentrópico del 85%.

Se debe hallar: El rendimiento térmico, el flujo másico, en kg/h, el flujo de calor absorbido por el fluido de trabajo en la caldera, en MW, el flujo de calor transferido por el vapor que condensa en el condensador, en MW, y el flujo másico de agua de refrigeración, en kg/h.

Datos conocidos y diagramas:

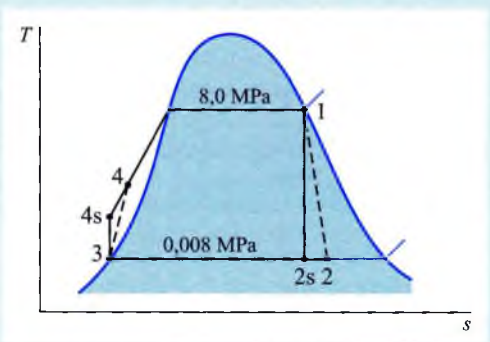


Figura E.8.2

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente del ciclo se analiza como un volumen de control en estado estacionario.
2. El fluido de trabajo pasa por la caldera y el condensador a presión constante. En la turbina entra vapor saturado. El condensado está saturado a la salida del condensador.
3. La turbina y la bomba operan adiabáticamente y con un rendimiento isoentrópico del 85%.
4. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.

Análisis: Debido a la presencia de irreversibilidades durante la expansión del vapor en la turbina, hay un aumento de la entropía específica del vapor, como muestra el diagrama *T-s* adjunto. Igualmente, hay un aumento de la entropía específica del líquido cuando pasa por la bomba. Se empieza el análisis fijando cada uno de los estados principales. El estado 1 es el mismo que en el Ejemplo 8.1, entonces $h_1 = 2758{,}0$ kJ/kg y $s_1 = 5{,}7432$ kJ/kg·K.

La entalpía específica en la salida de la turbina, estado 2, puede determinarse utilizando la definición de rendimiento de la turbina

$$\eta_t = \frac{\dot{W}_t/\dot{m}}{(\dot{W}_t/\dot{m})_s} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}}$$

donde h_{2s} es la entalpía específica en el estado 2s mostrado en el diagrama *T-s*. Según la solución del Ejemplo 8.1, $h_{2s} = 1794{,}8$ kJ/kg. Calculando h_2 y utilizando los valores conocidos

$$h_2 = h_1 - \eta_t (h_1 - h_{2s}) = 2758 - 0{,}85\ (2758 - 1794{,}8) = 1939{,}3 \text{ kJ/kg}$$

El estado 3 es el mismo que en el Ejemplo 8.1, entonces $h_3 = 173{,}88$ kJ/kg.

Para determinar la entalpía específica a la salida de la bomba, estado 4, se aplica los balances de masa y energía para el volumen de control que representa la bomba, obteniéndose: $\dot{W}_b/\dot{m} = h_4 - h_3$. Y por tanto la entalpía específica del estado 4 es

$$h_4 = h_3 + \dot{W}_b/\dot{m}$$

Para determinar h_4 a partir de esta expresión se necesita conocer el trabajo de la bomba, que puede ser evaluado usando el rendimiento de la bomba η_b como sigue. Por definición

$$\eta_b = \frac{(\dot{W}_b/\dot{m})_s}{(\dot{W}_b/\dot{m})}$$

El término $(\dot{W}_b/\dot{m})_s$ se evalúa utilizando la Ec. 8.7b. Resultando para $(\dot{W}_b/\dot{m})$

$$\frac{\dot{W}_b}{\dot{m}} = \frac{v_3 (p_4 - p_3)}{\eta_b}$$

El numerador de esta expresión fue determinado en la solución del Ejemplo 8.1. Por lo tanto

$$\frac{\dot{W}_b}{\dot{m}} = \frac{8{,}06 \text{ kJ/kg}}{0{,}85} = 9{,}48 \text{ kJ/kg}$$

La entalpía específica a la salida de la bomba es entonces

$$h_4 = h_3 + \frac{\dot{W}_b}{\dot{m}} = 173{,}88 + 9{,}48 = 183{,}36 \text{ kJ/kg}$$

(a) La potencia neta desarrollada por el ciclo es

$$\dot{W}_{ciclo} = \dot{W}_t - \dot{W}_b = \dot{m}\,[(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)]$$

El calor transferido al fluido de trabajo en la caldera por unidad de tiempo, es

$$\dot{Q}_e = \dot{m}(h_1 - h_4)$$

Entonces, el rendimiento térmico es

$$\eta = \frac{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)}{h_1 - h_4}$$

Sustituyendo valores

$$\eta = \frac{(2758 - 1939{,}3) - 9{,}48}{2758 - 183{,}36} = 0{,}314(31{,}4\%)$$

(b) Con la expresión de la potencia neta de la parte (a), el flujo másico de vapor por unidad de tiempo es

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_{\text{ciclo}}}{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)}$$
$$= \frac{(100\ \text{MW})\,|3600\text{s/h}|\,|10^3\ \text{kW/MW}|}{(818{,}7 - 9{,}48)\ \text{kJ/kg}} = 4{,}449 \times 10^5\ \text{kg/h}$$

(c) Con la expresión para $\dot{Q}_e$ del apartado (a) y con los valores previamente determinados para la entalpía específica

$$\dot{Q}_e = \dot{m}(h_1 - h_4)$$
$$= \frac{(4{,}449 \times 10^5\ \text{kg/h})(2758 - 183{,}36)\ \text{kJ/kg}}{|3600\text{s/h}|\,|10^3\ \text{kW/MW}|} = 318{,}2\ \text{MW}$$

(d) El flujo de calor transferido, en el condensador al agua de refrigeración por unidad de tiempo es

$$\dot{Q}_s = \dot{m}(h_2 - h_3)$$
$$= \frac{(4{,}449 \times 10^5\ \text{kg/h})\,(1939{,}3 - 173{,}88)\ \text{kJ/kg}}{|3600\text{s/h}|\,|10^3\ \text{kW/MW}|} = 218{,}2\ \text{MW}$$

(e) El flujo másico de agua de refrigeración se determina según la expresión

$$\dot{m}_w = \frac{\dot{m}(h_2 - h_3)}{(h_{w,s} - h_{w,e})}$$
$$= \frac{(218{,}2\ \text{MW})\,|10^3\ \text{kW/MW}|\,|3600\text{s/h}|}{(146{,}68 - 62{,}99)\ \text{kJ/kg}} = 9{,}39 \times 10^6\ \text{kg/h}$$

El efecto de las irreversibilidades dentro de la turbina y la bomba puede apreciarse por comparación de los valores presentes con sus equivalentes en el Ejemplo 8.1. En este ejemplo el trabajo por unidad de masa de la turbina es menor y el de la bomba es mayor que los correspondientes del Ejemplo 8.1. El rendimiento térmico en este caso es menor que en el ciclo ideal del ejemplo previo. Para una potencia neta fija de salida (100 MW), el menor trabajo neto obtenido por unidad de masa exige un mayor flujo másico de vapor. La magnitud del calor transferido al agua de refrigeración es mayor en este ejemplo que en el Ejemplo 8.1; consecuentemente, debe utilizarse un mayor flujo másico de agua de refrigeración.

8.3 PARA MEJORAR EL FUNCIONAMIENTO: SOBRECALENTAMIENTO Y RECALENTAMIENTO

La representación del ciclo de potencia de vapor considerado hasta aquí no describe fielmente una central térmica real, pues en ésta se introducen varias modificaciones para mejorar el rendimiento global. En esta sección consideraremos dos modificaciones del ciclo conocidas como *sobrecalentamiento* y *recalentamiento*. Ambas se incorporan normalmente en centrales térmicas.

Comenzaremos la discusión advirtiendo que un incremento en la presión de la caldera o un descenso de la presión del condensador pueden provocar una reducción del título del vapor en la salida de la turbina. Esto puede observarse por comparación de los estados 2′ y 2″ de las Figs. 8.4*a* y 8.4*b* con el correspondiente estado 2 de cada diagrama. Si el título de la mezcla que atraviesa la turbina es muy bajo, el impacto de las gotas de líquido en los álabes de la turbina puede erosionarlos, originando un descenso en el rendimiento de la turbina y un aumento en las necesidades de mantenimiento. En consecuencia, es práctica común mantener en la salida de la turbina un título de vapor del 90% ($x_2 \geq 0{,}9$). Las modificaciones conocidas como *sobrecalentamiento* y *recalentamiento* permiten operar con presiones ventajosas en caldera y condensador y resolver el problema del bajo título del vapor de escape de la turbina.

sobrecalentamiento

Sobrecalentamiento. Primero consideraremos el ***sobrecalentamiento.*** Como no estamos limitados a utilizar vapor saturado en la entrada de la turbina, puede transferirse al vapor energía adicional aportando vapor en condiciones de sobrecalentamiento a la entrada de la turbina. Esto se consigue en un equipo específico llamado sobrecalentador. A la combinación de caldera y sobrecalentador se la conoce como *generador de vapor.* La Fig. 8.3 muestra un ciclo Rankine ideal con vapor sobrecalentado a la entrada de la turbina: ciclo 1′-2′-3-4-1′. El ciclo con sobrecalentamiento tiene una mayor temperatura media de absorción de calor que el ciclo sin sobrecalentamiento (ciclo 1-2-3-4-1), por tanto el rendimiento térmico es mayor. Además, el título del vapor que sale de la turbina en el estado 2′ es mayor que el del estado 2, que corresponde a la salida de la turbina sin sobrecalentamiento. Consecuentemente, el sobrecalentamiento disminuye el problema del bajo título del vapor expulsado de la turbina. Con suficiente sobrecalentamiento, el estado a la salida de la turbina puede caer incluso en la región de vapor sobrecalentado.

recalentamiento

Recalentamiento. Una segunda modificación que se emplea normalmente en centrales térmicas de vapor es el ***recalentamiento.*** Con recalentamiento, una central térmica puede beneficiarse del mayor rendimiento que resulta de una presión de caldera más alta y también evitar el vapor de bajo título a la salida de la turbina. En el ciclo ideal con recalentamiento que muestra la Fig. 8.7 el vapor no se expande hasta la presión del condensador en una sola etapa. En la primera etapa de la turbina (proceso 1-2) se expande hasta una presión entre la del generador de vapor y la del condensador. El vapor se recalienta entonces en el generador de vapor (proceso 2-3). En el caso ideal no deben existir pérdidas de presión cuando el vapor se recalienta. Después del recalentamiento, el vapor se expande en una segunda etapa de la turbina hasta la presión del condensador (proceso 3-4). La principal ventaja del recalentamiento es el incremento del título del vapor expulsado de la turbina. Esto puede verse en el diagrama *T-s* de la Fig. 8.7 al comparar el estado 4 con el estado 4′ que es el estado del vapor expulsado de la turbina sin recalentamiento. Cuando se determina el rendimiento térmico de un ciclo con recalentamiento es necesario contabilizar la cantidad de trabajo obtenido en ambas etapas de la turbina y también el calor absorbido en los procesos de evaporación/sobrecalentamiento y recalentamiento. Este cálculo se muestra en el Ejemplo 8.3.

Ciclo supercrítico. La temperatura del vapor a la entrada de la turbina está restringida por las limitaciones metalúrgicas impuestas por los materiales usados para fabricar el sobrecalentador, el recalentador y la turbina. Las altas presiones en el generador de vapor también requieren tuberías que puedan soportar grandes esfuerzos a elevadas temperaturas. Aun cuando estos factores limitan las mejoras que pueden obtenerse con el sobrecalentamiento y recalentamiento, los progresos en materiales y métodos de fabricación han

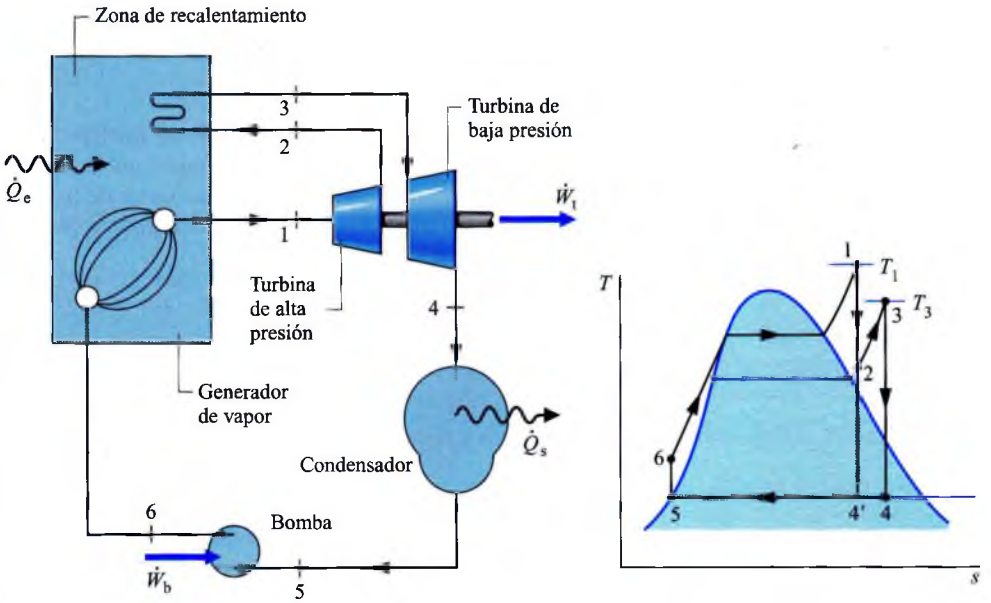


Figura 8.7 Ciclo ideal con recalentamiento.

permitido incrementos significativos en los últimos años en la temperatura máxima y en la presión del generador de vapor, con la correspondiente mejora en el rendimiento térmico. Estos progresos han permitido diseñar ciclos de potencia con generadores de vapor que operan con presiones mayores que la presión crítica del agua (22,1 MPa) y turbinas con temperaturas de entrada alrededor de 600°C. La Fig. 8.8 muestra un ciclo ideal con un generador de vapor a presión supercrítica. Obsérvese que no ocurre cambio de fase durante la absorción de calor que tiene lugar desde 6 a 1.

En el siguiente ejemplo, el ciclo ideal de Rankine del Ej. 8.1 se modifica para incorporar recalentamiento.

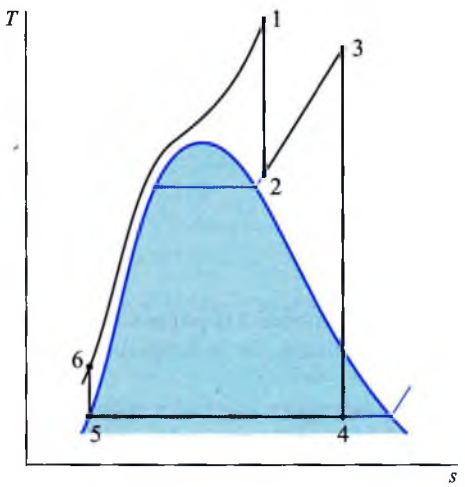


Figura 8.8 Ciclo ideal supercrítico con recalentamiento.

Ejemplo 8.3

PROBLEMA CICLO IDEAL CON RECALENTAMIENTO

En un ciclo Rankine con sobrecalentamiento y recalentamiento se utiliza vapor de agua como fluido de trabajo. El vapor entra en la primera etapa de la turbina a 8,0 MPa, 480°C y se expande hasta 0,7 MPa. Éste se recalienta entonces hasta 440°C antes de entrar en la segunda etapa de la turbina, donde se expande hasta la presión del condensador de 0,008 MPa. La potencia *neta* obtenida es 100 MW. Determínese **(a)** el rendimiento térmico del ciclo, **(b)** el flujo másico de vapor, en kg/h, **(c)** el flujo de calor $\dot{Q}_s$ cedido por el vapor en el condensador, en MW.

SOLUCIÓN

Conocido: El ciclo ideal con recalentamiento opera con vapor como fluido de trabajo. Las presiones y temperaturas de operación están especificadas y se conoce la potencia neta obtenida.

Se debe hallar: El rendimiento térmico, el flujo másico de vapor, en kg/h y el calor cedido por el vapor que condensa en el condensador, en MW.

Datos conocidos y diagramas:

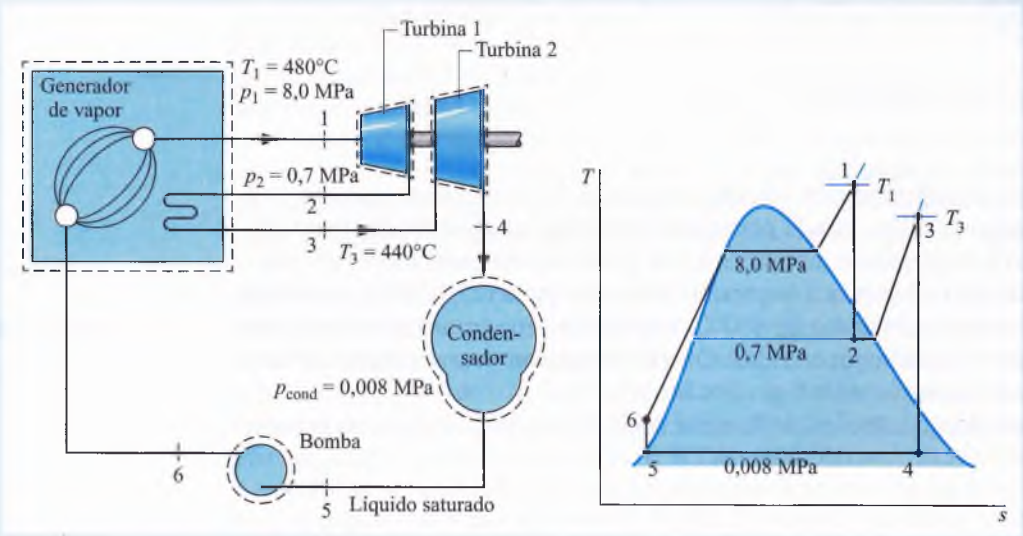


Figura E.8.3

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente del ciclo se analiza como un volumen de control en estado estacionario. Los volúmenes de control se indican en el esquema con líneas de trazos.
2. Todos los procesos del fluido de trabajo son internamente reversibles.
3. La turbina y la bomba operan adiabáticamente.
4. El condensado sale del condensador como líquido saturado.
5. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.

Análisis Para empezar, fijaremos cada uno de los estados principales. Empezando con la entrada a la primera etapa de la turbina, la presión es 8,0 MPa y la temperatura 480°C, luego el vapor está sobrecalentado. De la Tabla A-4, $h_1 = 3348,4$ kJ/kg y $s_1 = 6,6586$ kJ/kg·K.

El estado 2 está fijado por $p_2 = 0,7$ MPa y por $s_2 = s_1$ ya que la expansión es isoentrópica en la primera etapa de la turbina. Utilizando los datos del vapor y líquido saturados de la Tabla A-3, el título del estado 2 es

$$x_2 = \frac{s_2 - s_f}{s_g - s_f} = \frac{6{,}6586 - 1{,}9922}{6{,}708 - 1{,}9922} = 0{,}9895$$

La entalpía específica es

$$h_2 = h_f + x_2 h_{fg} = 697{,}22 + (0{,}9895)\ 2066{,}3 = 2741{,}8 \text{ kJ/kg}$$

El estado 3 es vapor sobrecalentado con $p_3 = 0{,}7$ MPa y $T_3 = 440°C$, entonces de la Tabla A-4, $h_3 = 3353{,}3$ kJ/kg y $s_3 = 7{,}7571$ kJ/kg·K.

Para el estado 4, $p_4 = 0{,}008$ MPa y $s_4 = s_3$ debido a la expansión isoentrópica de la segunda etapa de la turbina. Con datos de la Tabla A-3, el título del estado 4 es

$$x_4 = \frac{s_4 - s_f}{s_g - s_f} = \frac{7{,}7571 - 0{,}5926}{8{,}2287 - 0{,}5926} = 0{,}9382$$

La entalpía específica es

$$h_4 = 173{,}88 + (0{,}9382)\ 2403{,}1 = 2428{,}5 \text{ kJ/kg}$$

El estado 5 es líquido saturado a 0,008 MPa, por lo que $h_5 = 173{,}88$ kJ/kg. Finalmente, el estado a la salida de la bomba es el mismo que en el Ejemplo 8.1, entonces $h_6 = 181{,}94$ kJ/kg.

(a) La potencia *neta* desarrollada por el ciclo es

$$\dot{W}_{ciclo} = \dot{W}_{t1} + \dot{W}_{t2} - \dot{W}_b$$

Los balances de masa y energía de las dos etapas de la turbina y la bomba nos dan, respectivamente,

$$\text{Turbina 1:} \quad \dot{W}_{t1}/\dot{m} = h_1 - h_2$$

$$\text{Turbina 2:} \quad \dot{W}_{t2}/\dot{m} = h_3 - h_4$$

$$\text{Bomba:} \quad \dot{W}_b/\dot{m} = h_6 - h_5$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico del vapor.

El calor transferido al fluido de trabajo al pasar por la caldera-sobrecalentador y por el recalentador es

$$\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}} = (h_1 - h_6) + (h_3 - h_2)$$

Utilizando estas expresiones, el rendimiento térmico es

$$\eta = \frac{(h_1 - h_2) + (h_3 - h_4) - (h_6 - h_5)}{(h_1 - h_6) + (h_3 - h_2)}$$

$$= \frac{(3348{,}4 - 2741{,}8) + (3353{,}3 - 2428{,}5) - (181{,}94 - 173{,}88)}{(3348{,}4 - 181{,}94) + (3353{,}3 - 2741{,}8)}$$

$$= \frac{606{,}6 + 924{,}8 - 8{,}06}{3166{,}5 + 611{,}5} = \frac{1523{,}3 \text{ kJ/kg}}{3778 \text{ kJ/kg}} = 0{,}403\ (40{,}3\%)$$

(b) El flujo másico de vapor se obtiene con la expresión de la potencia neta dada en (a)

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_{ciclo}}{(h_1 - h_2) + (h_3 - h_4) - (h_6 - h_5)}$$

$$= \frac{(100 \text{ MW})\,|3600 \text{s/h}|\,|10^3 \text{ kW/MW}|}{(606{,}6 + 924{,}8 - 8{,}06) \text{ kJ/kg}} = 2{,}363 \times 10^5 \text{ kg/h}$$

(c) El calor cedido al agua de refrigeración por el vapor al condensar es

$$\dot{Q}_s = \dot{m}(h_4 - h_5)$$

$$= \frac{2{,}363 \times 10^5 \text{ kg/h}(2428{,}5 - 173{,}88) \text{ kJ/kg}}{|3600 \text{s/h}||10^3 \text{ kW/MW}|} = 148 \text{ MW}$$

Para ver los efectos del recalentamiento, comparamos estos valores con sus equivalentes del Ejemplo 8.1. Con sobrecalentamiento y recalentamiento, el rendimiento térmico es mayor que en el ciclo del Ejemplo 8.1. Para una potencia específica neta de salida (100 MW), un rendimiento térmico mayor exige menor flujo másico de vapor. Además, con un mayor rendimiento térmico el flujo de calor cedido al agua de refrigeración es también menor, resultando una demanda de agua de refrigeración menor. Con recalentamiento, el título o calidad del vapor expulsado en la turbina es sustancialmente mejor que para el ciclo del Ejemplo 8.1

El siguiente ejemplo muestra el efecto de las irreversibilidades de la turbina sobre el ciclo ideal con recalentamiento del Ej. 8.3.

Ejemplo 8.4

PROBLEMA TURBINA CON IRREVERSIBILIDADES EN UN CICLO CON RECALENTAMIENTO

Reconsidérese el ciclo con recalentamiento del Ejemplo 8.3, pero incluyendo en el análisis un rendimiento isoentrópico idéntico para cada etapa de la turbina. **(a)** Determínese el rendimiento térmico si $\eta_t = 85\%$. **(b)** Represéntese el rendimiento térmico frente al rendimiento isoentrópico de la turbina cuando éste varía del 85 al 100%.

SOLUCIÓN

Conocido: El ciclo con recalentamiento opera con vapor de agua como fluido de trabajo. Las presiones y temperaturas son conocidas. Cada etapa de la turbina tiene un rendimiento isoentrópico del 85%.

Se debe hallar: El rendimiento térmico si $\eta_t = 85\%$. También, la gráfica de la variación del rendimiento térmico frente al rendimiento de la turbina cuando éste varía desde el 85 al 100%.

Datos conocidos y diagramas:

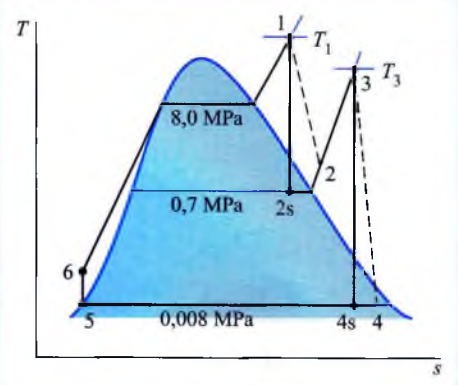


Figura E.8.4

Consideraciones e hipótesis:

1. Como en el Ejemplo 8.3, cada componente se analiza como un volumen de control en estado estacionario.
2. Excepto para las dos etapas de la turbina, todos los procesos son internamente reversibles.
3. La bomba y la turbina operan adiabáticamente.
4. El condensado sale del condensador como líquido saturado.
5. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.

Análisis:

(a) De la solución del Ejemplo 8.3 tomamos los valores de las siguientes entalpías específicas, en kJ/kg: $h_1 = 3348{,}4$, $h_{2s} = 2741{,}8$, $h_3 = 3353{,}3$, $h_{4s} = 2428{,}5$, $h_5 = 173{,}88$, $h_6 = 181{,}94$.

La entalpía específica a la salida de la primera etapa de la turbina, h_2, se determina despejándola de la expresión para la eficiencia de la turbina

$$h_2 = h_1 - \eta_t (h_1 - h_{2s}) = 3348{,}4 - 0{,}85\ (3348{,}4 - 2741{,}8) = 2832{,}8\ \text{kJ/kg}$$

La entalpía específica a la salida de la segunda etapa de la turbina se calcula de forma similar

$$h_4 = h_3 - \eta_t (h_3 - h_{4s}) = 3353{,}3 - 0{,}85\ (3353{,}3 - 2428{,}5) = 2567{,}2\ \text{kJ/kg}$$

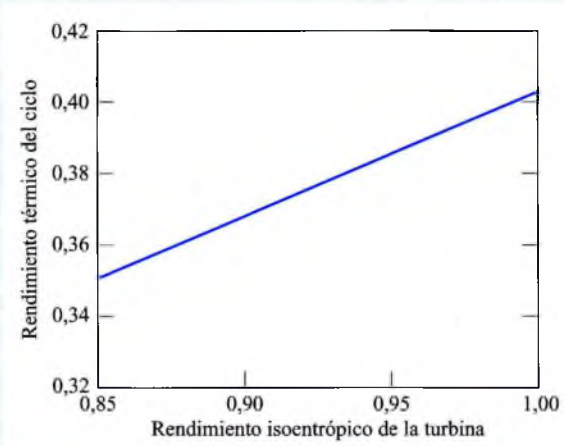
El rendimiento térmico es entonces

$$\eta = \frac{(h_1 - h_2) + (h_3 - h_4) - (h_6 - h_5)}{(h_1 - h_6) + (h_3 - h_2)}$$

$$= \frac{(3348{,}4 - 2832{,}8) + (3353{,}3 - 2567{,}2) - (181{,}94 - 173{,}88)}{(3348{,}4 - 181{,}94) + (3353{,}3 - 2832{,}8)}$$

$$= \frac{1293{,}6}{3687{,}0} = 0{,}351\ (35{,}1\%)$$

(b) Resolviendo para diversos valores de η_t desde 85 a 100% se obtiene la gráfica adjunta en la que se aprecia que el rendimiento del ciclo crece desde 0,351 hasta 0,403 cuando el rendimiento isoentrópico de la turbina crece dentro del intervalo señalado, como era de esperar a partir de los resultados de los Ejemplos 8.3(a) y 8.4(a). Se deduce, así, que el rendimiento de la turbina tiene un efecto significativo sobre el rendimiento del ciclo.



1 Debido a las irreversibilidades presentes en las etapas de la turbina, el trabajo neto por unidad de masa es significativamente menor en este caso que en el caso del Ej. 8.3. El rendimiento térmico es también considerablemente menor.

8.4 PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO: EL CICLO DE POTENCIA REGENERATIVO

regeneración

Otro método comúnmente usado para aumentar el rendimiento térmico de las centrales térmicas de vapor es *el precalentamiento regenerativo del agua de alimentación* o simplemente ***regeneración***. Esta es la materia de la presente sección.

Para introducir los principios relativos al precalentamiento regenerativo del agua de alimentación, consideremos de nuevo la Fig. 8.3. En el ciclo 1-2-3-4-a-1, el fluido de trabajo entra en la caldera como líquido comprimido en el estado 4 y se calienta en fase líquida hasta el estado a. Con el precalentamiento regenerativo del agua de alimentación, el fluido de trabajo, entra en la caldera en un estado *comprendido* entre 4 y el estado a. Como resultado, la temperatura media de absorción de calor aumenta y, en consecuencia, tiende a mejorar el rendimiento térmico del ciclo.

8.4.1 CALENTADOR ABIERTO DEL AGUA DE ALIMENTACIÓN

calentador abierto del agua de alimentación

Vamos a considerar cómo puede realizarse la regeneración utilizando un ***calentador abierto del agua de alimentación,*** que consiste en un intercambiador de calor de contacto directo en el cual las corrientes a diferente temperatura se mezclan para dar una corriente a temperatura intermedia. La Fig. 8.9 muestra el diagrama esquemático y el diagrama *T-s* para el ciclo de potencia regenerativo con un calentador abierto del agua de alimentación. Para este ciclo el fluido de trabajo atraviesa isoentrópicamente las etapas de la turbina y las bombas, y en el generador de vapor, el condensador y el calentador del agua de alimentación el fluido no experimenta pérdidas de presión. El vapor entra en la primera etapa de la turbina en el estado 1 y se expande hasta el estado 2 donde una fracción del flujo total es *extraída,* o *sangrada,* hacia un calentador del agua de alimentación que opera a la presión de extracción, p_2. El resto del vapor se expande en la segunda etapa de la turbina hasta el estado 3. Esta parte del flujo total es condensada hasta líquido saturado, estado 4, y después bombeada hasta la presión de extracción e introducida en el calentador de agua de alimentación en el estado 5. El flujo de mezcla del calentador de agua de alimentación sale en el estado 6. Para el caso mostrado en la Fig. 8.9 la relación de flujos másicos de las corrientes de entrada en el calentador del agua de alimentación son elegidas de tal manera que la corriente de salida sea líquido saturado a la presión de extracción. El líquido en el estado 6 es comprimido hasta la presión del generador de vapor y entra en éste en el estado 7. Finalmente, el fluido de trabajo se calienta desde el estado 7 hasta el 1 en el generador de vapor.

Refiriéndonos al diagrama *T-s* del ciclo, debe tenerse en cuenta que la absorción de calor tiene lugar desde el estado 7 hasta el estado 1, en vez de desde el estado a hasta el estado 1, como ocurriría en el caso sin regeneración. Por lo tanto, será menor la cantidad de energía que debe suministrarse a partir de la combustión de un combustible fósil u otra fuente para vaporizar y sobrecalentar el vapor. Este es el resultado deseado. Solamente una parte del flujo total se expande a través de la segunda etapa de la turbina (proceso 2-3), de modo que el trabajo será menor. En la práctica se eligen las condiciones de operación de tal manera que la reducción en el calor absorbido compense el descenso en el trabajo neto producido, resultando un aumento del rendimiento térmico en las plantas de potencia con ciclo regenerativo.

Análisis del ciclo. Se considera a continuación el análisis termodinámico del ciclo regenerativo ilustrado en la Fig. 8.9. Un primer paso importante en el análisis del ciclo rege-

nerativo es el cálculo de las relaciones entre flujos másicos en cada uno de los componentes. Definiendo un volumen de control simple que incluya ambas etapas de la turbina, el balance de masa en situación estacionaria será:

$$\dot{m}_2 + \dot{m}_3 = \dot{m}_1$$

donde $\dot{m}_1$ es el flujo másico que entra en la primera etapa de la turbina en el estado 1, $\dot{m}_2$ el flujo másico extraído en el estado 2, y $\dot{m}_3$ el flujo másico que sale de la segunda etapa de la turbina en el estado 3. Dividiendo por $\dot{m}_1$, se expresa este balance sobre la base de la *unidad de masa* que atraviesa la primera etapa de la turbina

$$\frac{\dot{m}_2}{\dot{m}_1} + \frac{\dot{m}_3}{\dot{m}_1} = 1$$

Denotando por y ($y = \dot{m}_2/\dot{m}_1$) a la fracción de masa extraída en el estado 2, la fracción del flujo total que atraviesa la segunda etapa de la turbina es

$$\frac{\dot{m}_3}{\dot{m}_1} = 1 - y \tag{8.11}$$

En la Fig. 8.9 se indican las fracciones del flujo total en varias localizaciones.

La fracción y se puede determinar aplicando los principios de conservación de la masa y la energía al volumen de control que define el calentador del agua de alimentación. Suponiendo que no hay transferencia de calor entre el calentador y su entorno y despreciando los efectos de las energías cinética y potencial, los balances de masa y energía para la situación estacionaria conducen a

$$0 = yh_2 + (1 - y)\, h_5 - h_6$$

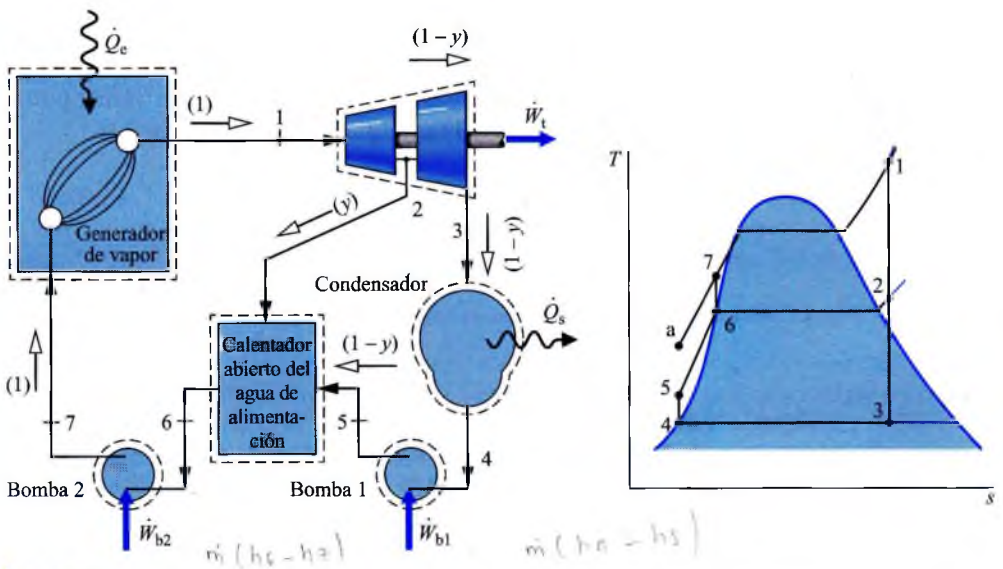


Figura 8.9 Ciclo regenerativo de potencia con un calentador abierto del agua de alimentación.

Despejando y tendremos

$$y = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_5} \tag{8.12}$$

La Ec. 8.12 proporciona el valor de y cuando se conocen los estados 2, 5 y 6.

Las expresiones para las principales transferencias de trabajo y calor en el ciclo regenerativo se determinan aplicando los balances de masa y energía al volumen de control que separa del entorno a cada componente individual. Comenzando con la turbina, el trabajo total es la suma del trabajo desarrollado en cada etapa de la turbina. Despreciando los términos de energía cinética y potencial y suponiendo un proceso adiabático, el trabajo total de la turbina se expresa, para la unidad de masa que pasa por la primera etapa de la turbina, como

$$\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}_1} = (h_1 - h_2) + (1 - y)(h_2 - h_3) \tag{8.13}$$

El trabajo total de compresión es la suma del trabajo necesario para que cada bomba funcione por separado. Para la unidad de masa que atraviesa la primera etapa de la turbina, el trabajo total es

$$\frac{\dot{W}_b}{\dot{m}_1} = (h_7 - h_6) + (1 - y)(h_5 - h_4) \tag{8.14}$$

La energía proporcionada por el generador de vapor al fluido de trabajo, por unidad de masa que atraviesa la primera etapa de la turbina, es

$$\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}_1} = h_1 - h_7 \tag{8.15}$$

y la energía cedida por transferencia de calor al agua de refrigeración es

$$\frac{\dot{Q}_s}{\dot{m}_1} = (1 - y)(h_3 - h_4) \tag{8.16}$$

El ejemplo siguiente ilustra el análisis de un ciclo regenerativo con un calentador abierto de agua de alimentación, incluyendo el cálculo de propiedades en varios puntos del ciclo y la determinación de las fracciones del flujo total en varios puntos.

Ejemplo 8.5

PROBLEMA CICLO REGENERATIVO CON UN CALENTADOR ABIERTO DEL AGUA DE ALIMENTACIÓN

Consideremos un ciclo de potencia regenerativo con un calentador abierto del agua de alimentación. El vapor de agua entra en la turbina a 8,0 MPa, 480°C y se expande hasta 0,7 MPa donde parte de este vapor es extraído y enviado al calentador abierto del agua de alimentación que opera a 0,7 MPa. El resto de vapor se expande en la segunda etapa de la turbina hasta la presión del condensador de 0,008 MPa. La salida del calentador es líquido saturado a 0,7 MPa. El rendimiento isoentrópico de cada etapa de la turbina es del 85% y cada bomba opera isoentrópicamente. Si la potencia neta del ciclo es de 100 MW, determínese **(a)** el rendimiento térmico y **(b)** el flujo de masa de vapor que entra en la primera etapa de la turbina, en kg/h.

SOLUCIÓN

Conocido: El vapor de agua es el fluido de trabajo del ciclo de potencia regenerativo. Las presiones y temperaturas de operación están especificadas; se conocen también la eficiencia de cada etapa de la turbina y el trabajo neto.

Se debe hallar: El rendimiento térmico y el flujo másico que entra en la turbina, en kg/h.

Datos conocidos y diagramas:

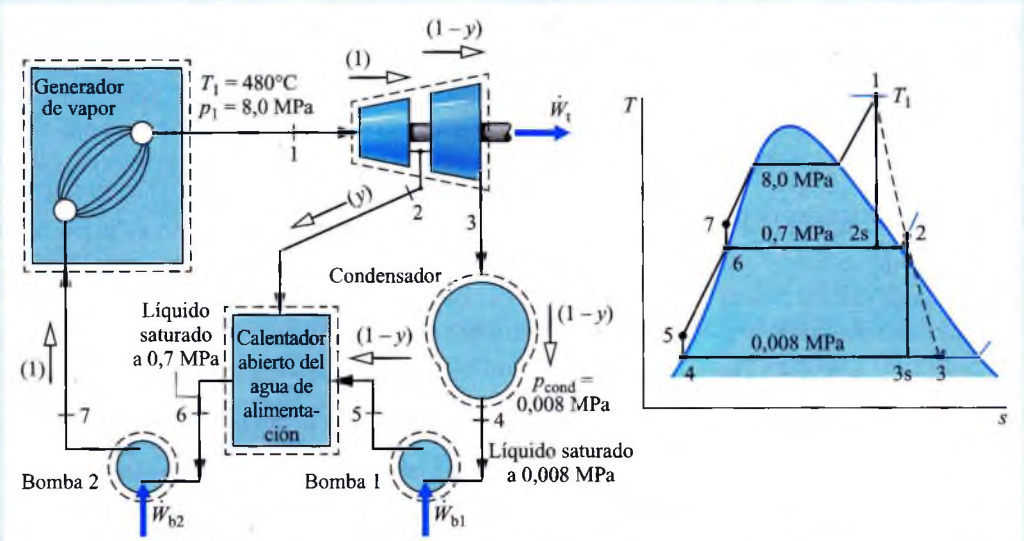


Figura E.8.5

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente se analiza en estado estacionario. Los volúmenes de control se muestran en el esquema adjunto con líneas de trazos.
2. Todos los procesos que realiza el fluido de trabajo son internamente reversibles, excepto para las dos etapas de la turbina y la mezcla de corrientes en el calentador abierto.
3. Las turbinas, las bombas y el calentador abierto del agua de alimentación operan adiabáticamente.
4. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.
5. Las salidas del calentador abierto y del condensador son líquido saturado.

Análisis: Las entalpías específicas de los estados 1 y 4 se obtienen de las tablas de vapor. La entalpía específica del estado 2 se obtiene de la solución del Ejemplo 8.4. La entropía específica del estado 2 se obtiene de las tablas de vapor utilizando los datos conocidos de entalpía y presión de dicho estado. En resumen, $h_1 = 3348{,}4$ kJ/kg, $h_2 = 2832{,}8$ kJ/kg, $s_2 = 6{,}8606$ kJ/kg·K, $h_4 = 173{,}88$ kJ/kg.

La entalpía específica del estado 3 se obtiene utilizando el rendimiento de la segunda etapa de la turbina

$$h_3 = h_2 - \eta_t (h_2 - h_{3s})$$

Con $s_{3s} = s_2$, el título en el estado 3s es $x_{3s} = 0{,}8208$; con esto $h_{3s} = 2146{,}3$ kJ/kg. Así,

$$h_3 = 2832{,}8 - 0{,}85\ (2832{,}8 - 2146{,}3) = 2249{,}3 \text{ kJ/kg}$$

El estado 6 es líquido saturado a 0,7 MPa. Entonces, $h_6 = 697{,}22$ kJ/kg.

Como se supone que las bombas operan de manera reversible, la entalpía específica de los estados 5 y 7 se calculará de la siguiente forma:

$$
\begin{aligned}
h_5 &= h_4 + v_4(p_5 - p_4) \\
&= 173{,}88 + (1{,}0084 \times 10^{-3})\ (\text{m}^3/\text{kg})(0{,}7 - 0{,}008)\ \text{MPa} \left| \frac{10^6\ \text{N/m}^2}{1\ \text{MPa}} \right| \left| \frac{\text{kJ}}{10^3\ \text{N} \cdot \text{m}} \right| \\
&= 174{,}6\ \text{kJ/kg} \\
h_7 &= h_6 + v_6\,(p_7 - p_6) \\
&= 697{,}22 + (1{,}1080 \times 10^{-3})(8{,}0 - 0{,}07)\,|10^3| \\
&= 705{,}3\ \text{kJ/kg}
\end{aligned}
$$

Aplicando los balances de masa y energía al volumen de control que contiene el calentador abierto, la fracción de masa y extraída en el estado 2 se calcula con la siguiente expresión:

$$y = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_5} = \frac{697{,}22 - 174{,}6}{2832{,}8 - 174{,}6} = 0{,}1966$$

(a) El trabajo total producido por unidad de masa que atraviesa la primera etapa de la turbina, será

$$
\begin{aligned}
\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}_1} &= (h_1 - h_2) + (1 - y)\,(h_2 - h_3) \\
&= (3348{,}4 - 2832{,}8) + (0{,}8034)\,(2832{,}8 - 2249{,}3) \\
&= 984{,}4\ \text{kJ/kg}
\end{aligned}
$$

El trabajo total de las bombas, por unidad de masa que atraviesa la primera etapa de la turbina, es

$$
\begin{aligned}
\frac{\dot{W}_b}{\dot{m}_1} &= (h_7 - h_6) + (1 - y)\,(h_5 - h_4) \\
&= (705{,}3 - 697{,}22) + (0{,}8034)\,(174{,}6 - 173{,}8) \\
&= 8{,}7\ \text{kJ/kg}
\end{aligned}
$$

El calor absorbido en el generador de vapor por unidad de masa que atraviesa la primera etapa de la turbina es

$$\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}_1} = h_1 - h_7 = 3348{,}4 - 705{,}3 = 2643{,}1\ \text{kJ/kg}$$

El rendimiento térmico es entonces

$$\eta = \frac{\dot{W}_t/\dot{m}_1 - \dot{W}_b/\dot{m}_1}{\dot{Q}_e/\dot{m}_1} = \frac{984{,}4 - 8{,}7}{2643{,}1} = 0{,}369\,(36{,}9\%)$$

(b) El flujo de masa que entra en la turbina, $\dot{m}_1$, se determina utilizando el valor dado de la potencia neta producida en el ciclo, 100 MW, ya que:

$$\dot{W}_{\text{ciclo}} = \dot{W}_t - \dot{W}_b$$

y

$$\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}_1} = 984{,}4\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad \text{y} \quad \frac{\dot{W}_b}{\dot{m}_1} = 8{,}7\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

con lo cual

$$\dot{m}_1 = \frac{(100\ \text{MW})\,(3600\text{s/h})}{(984{,}4 - 8{,}7)\ \text{kJ/kg}} \left(\frac{10^3\ \text{kJ/s}}{1\ \text{MW}} \right) = 3{,}69 \times 10^5\ \text{kg/h}$$

---

1 Nótese que las fracciones de flujo de masa total en cada punto están indicadas en la figura adjunta.

8.4.2 CALENTADOR CERRADO DEL AGUA DE ALIMENTACIÓN

El calentamiento regenerativo del agua de alimentación también puede realizarse en un ***calentador cerrado***. Los calentadores cerrados son intercambiadores del tipo carcasa y tubos en los que el agua de alimentación aumenta su temperatura debido a que el vapor extraído condensa en el exterior de los tubos por dentro de los cuales circula el agua de alimentación. Como no hay mezcla entre las dos corrientes sus presiones pueden ser distintas. Los diagramas de la Fig. 8.10 muestran dos esquemas diferentes para recuperar el condensado formado en el calentador cerrado de agua de alimentación. En la Fig. 8.10*a* esto se realiza mediante una bomba cuya misión es enviar el condensado producido hasta un punto del ciclo a alta presión. En la Fig. 8.10*b*, el condensado se lleva a través de una válvula a un calentador del agua de alimentación que opera a menor presión o al condensador. La válvula es de un tipo que sólo permite el paso de líquido hacia una región de presión más baja.

calentador cerrado

En la Fig. 8.11 se muestra un ciclo regenerativo de potencia que tiene un calentador cerrado del agua de alimentación cuyo condensado se envía al condensador. Para este ciclo el fluido de trabajo pasa isoentrópicamente por las etapas de la turbina y bombas, y no sufre pérdidas de presión en otros componentes del ciclo. El diagrama *T*-*s* muestra los principales estados del ciclo. Todo el flujo de vapor se expande en la primera etapa de la turbina desde el estado 1 hasta el estado 2. En este estado una fracción de flujo se envía al calentador cerrado del agua de alimentación donde se condensa. Esta fracción sale del calentador en el estado 7 como líquido saturado y a la presión de extracción. El condensado se envía al condensador donde se une con la fracción del flujo total que atraviese la segunda etapa de la turbina. La expansión desde el estado 7 al 8 a través de la válvula es irreversible, por lo que se muestra como línea discontinua en el diagrama *T*-*s*. El flujo total sale del condensador como líquido saturado en el estado 4, se comprime hasta la presión del generador de vapor y entra en el calentador del agua de alimentación en el estado 5. La temperatura del agua de alimentación crece a su paso por el calentador. El agua de alimentación sale en el estado 6. El ciclo se completa cuando el fluido de trabajo se calienta en el generador de vapor, a presión constante, desde el estado 6 hasta el estado 1. Aunque el calentador cerrado que se muestra en la figura no tiene pérdidas de presión en sus flujos, hay una fuente de irreversibilidad debido a la diferencia de temperatura entre sus corrientes.

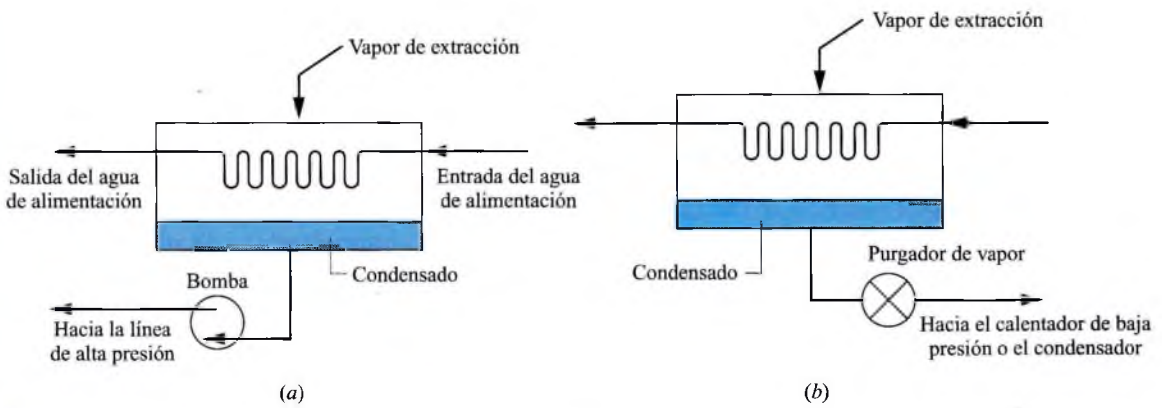


Figura 8.10 Ejemplos de calentadores cerrados del agua de alimentación.

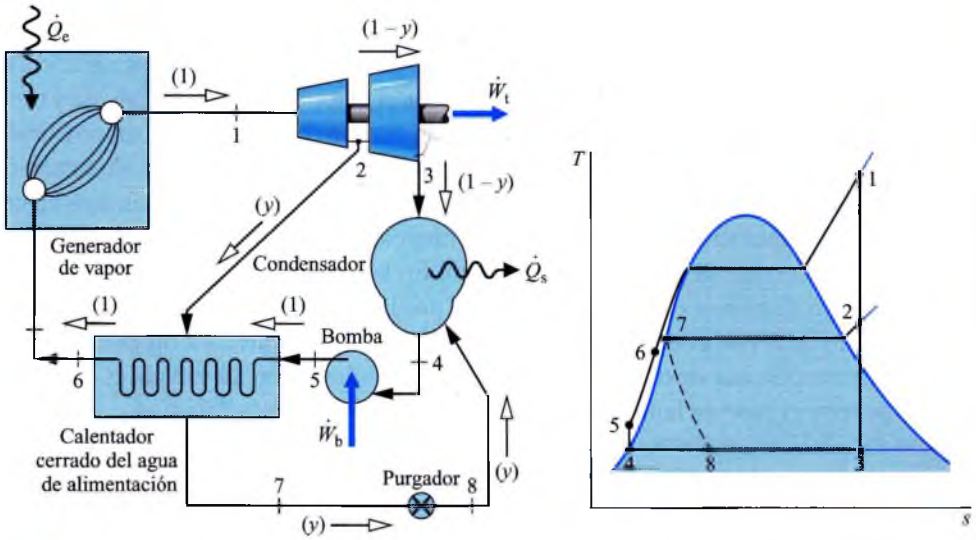


Figura 8.11 Ciclo regenerativo de potencia con un calentador cerrado del agua de alimentación.

Análisis del ciclo. El diagrama esquemático del ciclo que muestra la Fig. 8.11 está rotulado con las fracciones del flujo total en cada una de las localizaciones. Esto es una ayuda útil en el análisis de tales ciclos. La fracción de flujo total extraída, y, se determina aplicando los balances de masa y energía al volumen de control que contiene el calentador cerrado. Suponiendo que no hay transferencia de calor entre el calentador y su entorno y despreciando los cambios de energía cinética y potencial, los balances de masa y energía aplicados a la situación estacionaria llevan a

$$0 = y\,(h_2 - h_7) + (h_5 - h_6)$$

Despejando y,

$$y = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_7} \tag{8.17}$$

Los intercambios de calor y trabajo se evalúan según el procedimiento descrito anteriormente.

8.4.3 CALENTADORES MÚLTIPLES DEL AGUA DE ALIMENTACIÓN

El rendimiento térmico del ciclo regenerativo puede aumentarse incorporando varios calentadores del agua de alimentación a presiones convenientemente elegidas. El número de calentadores utilizado se determina por consideraciones económicas, puesto que el incremento del rendimiento térmico que aporta cada calentador adicional debe justificar los aumentos de coste económico (calentador, tuberías, bombas, etc.). En el diseño de plantas de potencia se utilizan programas de ordenador para simular el comportamiento termodinámico y económico de diferentes diseños y con su ayuda se decide el número y tipo de calentadores a usar y las presiones a las que deben operar.

La Fig. 8.12 muestra la disposición de una central térmica con cuatro calentadores del agua de alimentación: tres cerrados y uno abierto. Las centrales térmicas con calentadores múltiples tienen habitualmente uno de ellos que es abierto y opera a presión mayor que la atmosférica de tal manera que el oxígeno y otros gases disueltos son evacuados del ciclo. Este proceso, conocido como ***desgasificación,*** es necesario para mantener la pureza del

desgasificación

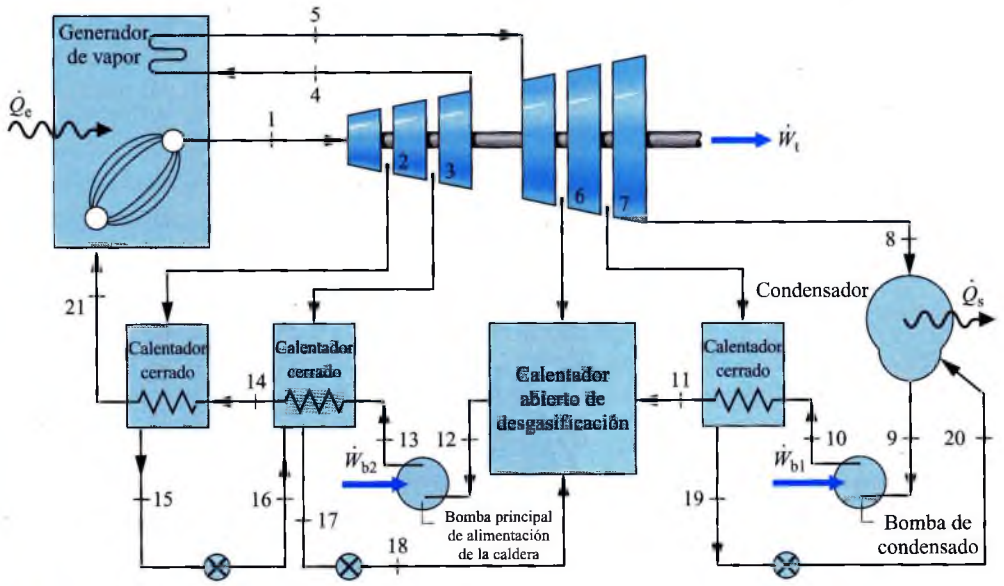


Figura 8.12 Ejemplo esquemático de la configuración de una central térmica.

fluido de trabajo a fin de minimizar la corrosión. Las centrales térmicas reales tienen frecuentemente la misma configuración básica que la mostrada en la figura.

Para analizar ciclos de potencia regenerativos con múltiples calentadores del agua de alimentación, es buena práctica realizar el análisis sobre la unidad de masa que entra en la primera etapa de la turbina. Para clarificar las cantidades de materia que van a cada componente de la planta, la fracción del flujo total retirado en cada punto de extracción y la fracción del flujo total que circula en cada punto del ciclo deben señalarse en el diagrama esquemático del ciclo. Las fracciones extraídas se determinan a partir de los balances de masa y energía aplicados a cada uno de los calentadores, empezando por el calentador de mayor presión y terminando por el de menor presión. Este procedimiento se utiliza en el ejemplo siguiente para un ciclo de potencia de vapor, regenerativo y con recalentamiento, que utiliza dos calentadores del agua de alimentación, uno de ellos abierto y el otro cerrado.

Ejemplo 8.6

PROBLEMA CICLO CON RECALENTAMIENTO Y REGENERACIÓN CON DOS CALENTADORES

Considérese un ciclo de potencia regenerativo con recalentamiento que tiene dos calentadores del agua de alimentación, uno cerrado y otro abierto. El vapor entra en la primera turbina a 8,0 MPa, 480°C y se expande hasta 0,7 MPa. El vapor es recalentado hasta 440°C antes de entrar en la segunda turbina, donde se expande hasta la presión del condensador que es de 0,008 MPa. Se extrae vapor de la primera turbina a 2 MPa para alimentar el calentador cerrado del agua de alimentación. El agua de alimentación deja el calentador cerrado a 205°C y 8,0 MPa, y el condensado sale como líquido saturado a 2 MPa. El condensado se lleva a través de una válvula al calentador abierto. Se extrae vapor de la segunda turbina a 0,3 MPa para alimentar el calentador abierto del agua de alimentación, que opera a 0,3 MPa. La corriente que sale del calentador abierto es líquido saturado a 0,3 MPa. La potencia neta obtenida en el ciclo es de 100 MW. No existe transferencia de calor entre los componentes y el entorno. Si el fluido de trabajo no experimenta irreversibilidades a su paso por turbinas, bombas, generador de vapor, calentador y condensador, determínese **(a)** el rendimiento térmico, **(b)** el flujo másico de vapor que entra en la primera etapa de la turbina, en kg/h.

SOLUCIÓN

Conocido: Un ciclo de potencia regenerativo con recalentamiento opera con vapor de agua como fluido de trabajo. Se especifican las presiones y temperaturas de operación y se conoce la potencia neta.

Se debe hallar: El rendimiento térmico y el flujo másico que entra en la primera turbina, en kg/h.

Datos conocidos y diagramas:

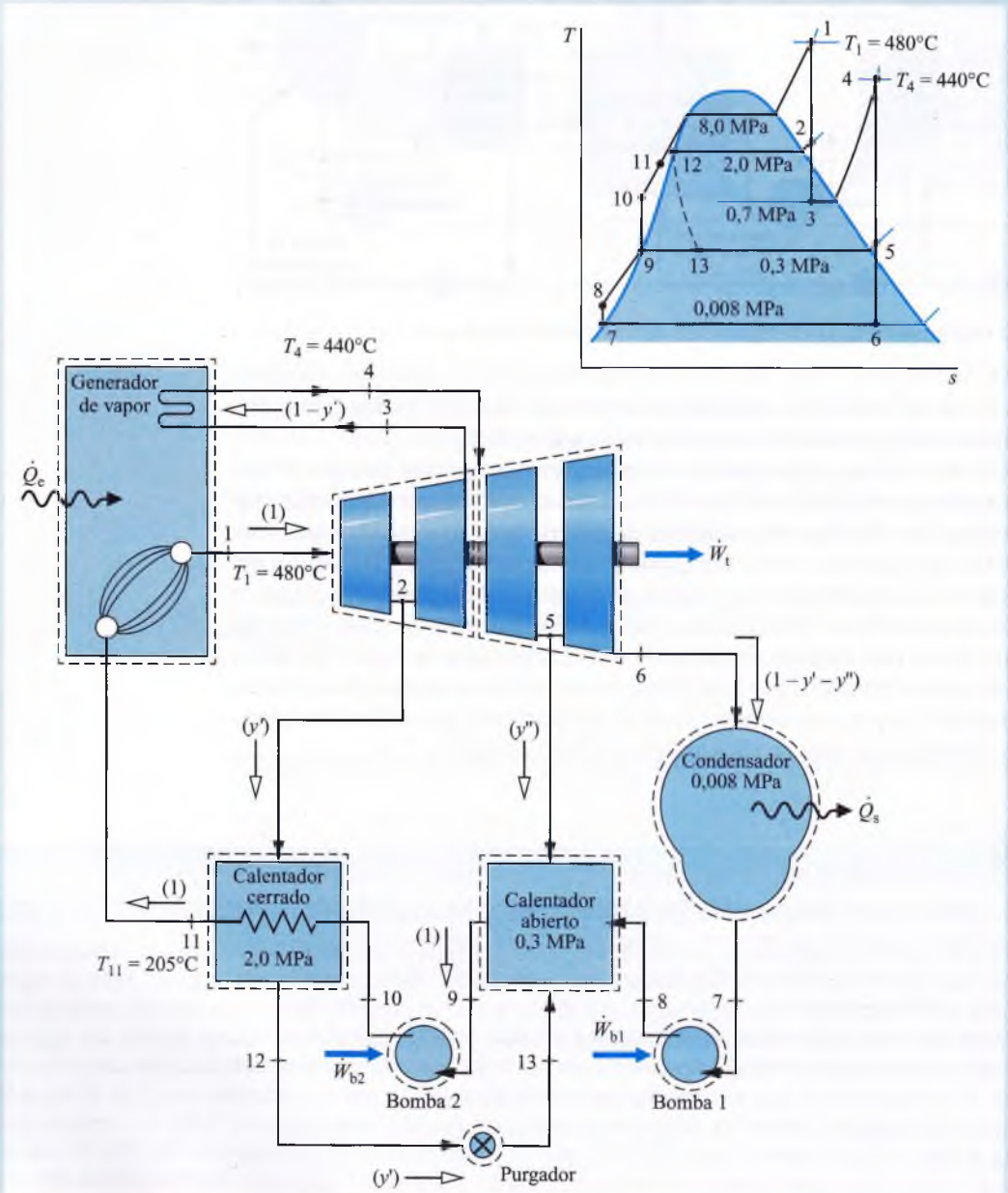


Figura E.8.6

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente del ciclo se analiza en estado estacionario. Los volúmenes de control se muestran con líneas de trazos en el esquema adjunto.
2. No hay transferencia de calor entre los componentes y el ambiente.
3. Los procesos que realiza el fluido de trabajo a su paso por turbinas, bombas, generador de vapor, recalentador y condensador son internamente reversibles.
4. La expansión a través de la válvula es un proceso de estrangulación.
5. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.
6. El condensado que sale del calentador cerrado es líquido saturado a 2 MPa. El agua de alimentación sale del calentador abierto como líquido saturado a 0,3 MPa. El condensado sale del condensador como líquido saturado.

Análisis: Determinaremos las entalpías específicas de los estados principales del ciclo. El estado 1 es el mismo que en el Ejemplo 8.3, entonces $h_1 = 3348{,}4$ kJ/kg y $s_1 = 6{,}6586$ kJ/kg·K.

El estado 2 viene dado por $p_2 = 2{,}0$ MPa y la entropía específica s_2, que es la misma que en el estado 1. Interpolando en la Tabla A-4, $h_2 = 2963{,}5$ kJ/kg. El estado a la salida de la primera turbina es el mismo que el correspondiente del Ejemplo 8.3, por lo que $h_3 = 2741{,}8$ kJ/kg.

El estado 4 es vapor sobrecalentado a 0,7 MPa y 440°C. De la Tabla A-4, $h_4 = 3353{,}3$ kJ/kg y $s_4 = 7{,}7571$ kJ/kg·K. Interpolando en la Tabla A-4 a $p_5 = 0{,}3$ MPa y $s_5 = s_4 = 7{,}7571$ kJ/kg·K, la entalpía del estado 5 es $h_5 = 3101{,}5$ kJ/kg.

Usando $s_6 = s_4$, el título del estado 6 es $x_6 = 0{,}9382$. Entonces

$$\begin{aligned} h_6 &= h_f + x_6\, h_{fg} \\ &= 173{,}88 + (0{,}9382)\ 2403{,}1 = 2428{,}5 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

En la salida del condensador, $h_7 = 173{,}88$ kJ/kg. La entalpía específica para la salida de la primera bomba es

$$\begin{aligned} h_8 &= h_7 + v_7\,(p_8 - p_7) \\ &= 173{,}88 + (1{,}0084)\ (0{,}3 - 0{,}008) = 174{,}17 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

La conversión de unidades exigida en esta expresión se ha visto ya en ejemplos precedentes.

El líquido deja el calentador abierto del agua de alimentación en el estado 9 como líquido saturado a 0,3 MPa. La entalpía específica es $h_9 = 561{,}47$ kJ/kg. La entalpía específica en la salida de la segunda bomba es

$$\begin{aligned} h_{10} &= h_9 + v_9\,(p_{10} - p_9) \\ &= 561{,}47 + (1{,}0732)\ (8{,}0 - 0{,}3) = 569{,}73 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

El condensado sale del calentador cerrado como líquido saturado a 2 MPa. De la Tabla A-3, $h_{12} = 908{,}79$ kJ/kg. El fluido que atraviesa la válvula sufre un proceso de estrangulación, por lo que $h_{13} = 908{,}79$ kJ/kg.

La entalpía específica del agua de alimentación que sale del calentador cerrado a 8,0 MPa y 205°C se calcula según la Ec. 3.14

$$\begin{aligned} h_{11} &= h_f + v_f\,(p_{11} - p_{sat}) \\ &= 875{,}1 + (1{,}1646)\ (8{,}0 - 1{,}73) = 882{,}4 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

donde h_f y v_f son la entalpía específica y el volumen específico del líquido saturado a 205°C, respectivamente, y p_{sat} es la presión de saturación en MPa a esta temperatura.

El diagrama esquemático del ciclo está rotulado con las fracciones del flujo másico total que desde la turbina se distribuyen por los distintos equipos. Las fracciones del flujo total que se extraen para el calentador cerrado y para el calentador abierto, respectivamente, son $y' = \dot{m}_2/\dot{m}_1$ e $y'' = \dot{m}_5/\dot{m}_1$, donde $\dot{m}_1$ es el flujo total que entra en la primera turbina.

La fracción y' se determina aplicando los balances de masa y energía al volumen de control que contiene al calentador cerrado. El resultado es

$$y' = \frac{h_{11} - h_{10}}{h_2 - h_{12}} = \frac{882{,}4 - 569{,}73}{2963{,}5 - 908{,}79} = 0{,}1522$$

La fracción y'' se determina aplicando los balances de masa y energía al volumen de control que contiene al calentador abierto, resultando

$$0 = y'' h_5 + (1 - y' - y'') h_8 + y' h_{13} - h_9$$

Despejando y'',

$$y'' = \frac{(1 - y') h_8 + y' h_{13} - h_9}{h_8 - h_5} = \frac{(0{,}8478)\,174{,}17 + (0{,}1522)\,908{,}78 - 561{,}47}{174{,}17 - 3101{,}5} = 0{,}0941$$

(a) Los siguientes valores de trabajo y calor transferidos se calculan por unidad de masa que entra en la primera turbina. El trabajo desarrollado por la primera turbina por unidad de masa que entra será:

$$\begin{aligned}\frac{\dot{W}_{t1}}{\dot{m}_1} &= (h_1 - h_2) + (1 - y')(h_2 - h_3) \\ &= (3348{,}4 - 2963{,}5) + (0{,}8478)(2963{,}5 - 2741{,}8) \\ &= 572{,}9 \text{ kJ/kg}\end{aligned}$$

De igual forma, para la segunda turbina

$$\begin{aligned}\frac{\dot{W}_{t2}}{\dot{m}_1} &= (1 - y')(h_4 - h_5) + (1 - y' - y'')(h_5 - h_6) \\ &= (0{,}8478)(3353{,}3 - 3101{,}5) + (0{,}7537)(3101{,}5 - 2428{,}5) \\ &= 720{,}7 \text{ kJ/kg}\end{aligned}$$

Para la primera bomba

$$\begin{aligned}\frac{\dot{W}_{b1}}{\dot{m}_1} &= (1 - y' - y'')(h_8 - h_7) \\ &= (0{,}7537)(174{,}17 - 173{,}88) = 0{,}22 \text{kJ/kg}\end{aligned}$$

y para la segunda bomba

$$\begin{aligned}\frac{\dot{W}_{b2}}{\dot{m}_1} &= (h_{10} - h_9) \\ &= 569{,}73 - 561{,}47 = 8{,}26 \text{kJ/kg}\end{aligned}$$

La cantidad de calor absorbido será la suma de los calores suministrados por transferencia de calor durante la ebullición/sobrecalentamiento y recalentamiento. Cuando se expresa referido a la unidad de masa que entra en la primera turbina, éste es:

$$\begin{aligned}\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}_1} &= (h_1 - h_{11}) + (1 - y')(h_4 - h_3) \\ &= (3348{,}4 - 882{,}4) + (0{,}8478)(3353{,}3 - 2741{,}8) \\ &= 2984{,}4 \text{ kJ/kg}\end{aligned}$$

Con estos valores, el rendimiento térmico es

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{\dot{W}_{t1}/\dot{m}_1 + \dot{W}_{t2}/\dot{m}_1 - \dot{W}_{b1}/\dot{m}_1 - \dot{W}_{b2}/\dot{m}_1}{\dot{Q}_e/\dot{m}_1} \\ &= \frac{572{,}9 + 720{,}7 - 0{,}22 - 8{,}26}{2984{,}4} = 0{,}431\ (43{,}1\,\%)\end{aligned}$$

(b) El flujo másico que entra en la primera turbina se determina utilizando el dato dado para la potencia neta del ciclo. En consecuencia

$$\dot{m}_1 = \frac{\dot{W}_{\text{ciclo}}}{\dot{W}_{t1}/\dot{m}_1 + \dot{W}_{t2}/\dot{m}_1 - \dot{W}_{b1}/\dot{m}_1 - \dot{W}_{b2}/\dot{m}_1}$$

$$= \frac{(100\ \text{MW})\,|3600\text{s/h}|\,|1000\ \text{kW/MW}|}{1285{,}1\ \text{kJ/kg}} = 28 \times 10^5\ \text{kg/h}$$

1 Comparados estos valores con los obtenidos para el Ejemplo 8.1, el rendimiento térmico de este ciclo regenerativo es sustancialmente mayor y el flujo másico es considerablemente menor.

8.5 OTROS ASPECTOS DEL CICLO DE VAPOR

En esta sección consideraremos aquellos aspectos del ciclo de vapor relativos a las características del fluido de trabajo, los ciclos binarios de vapor, y los sistemas de cogeneración.

Características del fluido de trabajo. El agua es el fluido de trabajo utilizado más frecuentemente en las instalaciones de potencia con vapor debido a que es abundante, barata, no tóxica, químicamente estable y relativamente no corrosiva. Además, el agua tiene un cambio de entalpía específica grande cuando se vaporiza a presiones ordinarias en el generador de vapor, lo que permite reducir el flujo másico para una potencia neta dada del ciclo. Las propiedades del agua líquida y del vapor de agua también son tales que las relaciones de trabajos obtenidas son muy pequeñas y las técnicas de recalentamiento y regeneración son eficaces para mejorar el rendimiento térmico de la central.

El agua es menos satisfactoria que algunos otros fluidos de trabajo respecto a otras características. Por ejemplo, la temperatura crítica del agua es solamente 374,14°C, que es aproximadamente 225°C inferior a la temperatura máxima permitida en la entrada de la turbina. Por consiguiente, para alcanzar una temperatura media de absorción de calor alta y consecuentemente obtener un rendimiento térmico elevado, puede ser necesario que el generador de vapor opere a presiones supercríticas. Esto requiere costosas tuberías y tubos de intercambio de calor capaces de soportar grandes presiones. Otra característica indeseable del agua es que su presión de saturación a la temperatura normal del condensador es muy inferior a la presión atmosférica. Como resultado, el aire puede entrar en el sistema, necesitándose el uso de eyectores especiales en el condensador de calentadores de agua de alimentación con desgasificación para retirar el aire.

Aunque el agua tiene algunos inconvenientes como fluido de trabajo, no se ha encontrado ningún otro fluido de trabajo más satisfactorio para las centrales de generación de electricidad. Sin embargo, ciclos de potencia de vapor destinados a usos especiales pueden emplear fluidos de trabajo que suponen una opción mejor que la utilización del agua. Ciclos que operan a presiones relativamente bajas pueden mejorar su rendimiento con un refrigerante como el amoníaco para fluido de trabajo. Sistemas de potencia para aplicaciones de alta temperatura pueden utilizar sustancias que tienen mejores características a estas temperaturas. Por otra parte, el agua se puede utilizar con alguna otra sustancia en

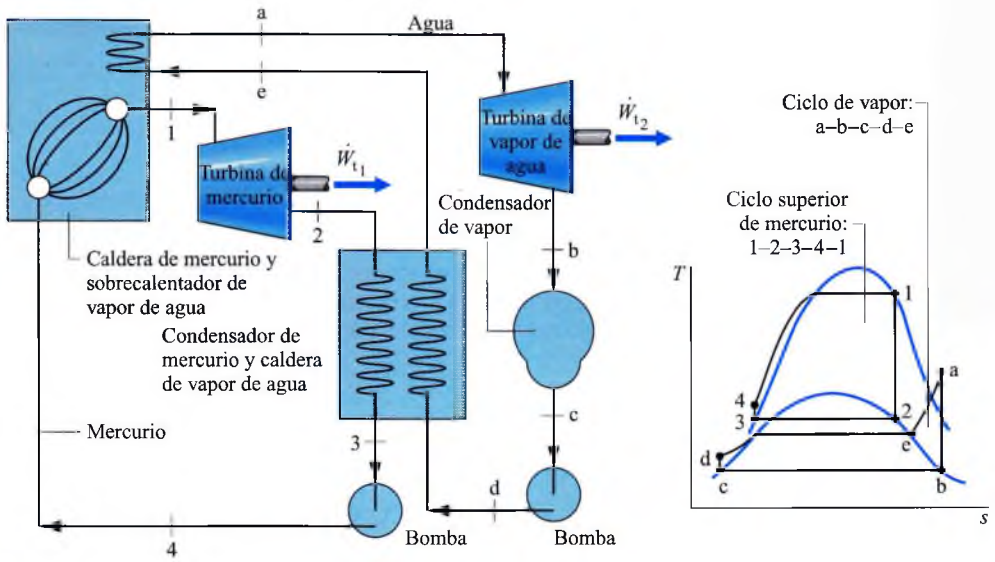


Figura 8.13 Ciclo binario de mercurio-agua.

un ciclo *binario* de vapor para obtener mejor rendimiento global que cuando se utiliza solamente agua.

Ciclo binario de vapor. En un ciclo de potencia binario se utilizan dos fluidos de trabajo, uno con buenas características a altas temperaturas y otro con buenas características para las temperaturas más bajas dentro del intervalo de operación. En la Fig. 8.13 se muestra un diagrama esquemático de un ciclo binario que utiliza mercurio y agua, acompañado de un diagrama *T*-*s*. En esta disposición se combinan dos ciclos Rankine ideales, de modo que el calor cedido por el ciclo de alta temperatura (ciclo superior) se utiliza como energía absorbida por el ciclo a baja temperatura. Esta transferencia de energía se realiza en un intercambiador de calor, que sirve como condensador para el ciclo de mercurio y de caldera para el ciclo de agua. Puesto que el incremento de entalpía específica del agua a su paso por el intercambiador de calor es varias veces mayor que el descenso de la entalpía específica del mercurio, deben circular varias unidades de masa de mercurio en el primer ciclo por cada unidad de masa de agua en el otro ciclo. El ciclo de potencia binario puede trabajar con una temperatura media de absorción de calor más alta que el ciclo convencional que utiliza agua solamente y puede dar rendimientos mayores. Así, este mayor rendimiento puede justificar el aumento de los costes de construcción y operación de esta configuración de ciclo más compleja.

Cogeneración. El ciclo binario considerado más arriba es justamente un ejemplo de cómo se pueden unir varios sistemas para utilizar el combustible más eficientemente. Otros ejemplos, que se discuten en las Secs. 7.6 y 7.7, suponen una estrategia de uso múltiple conocido como ***cogeneración***. La primera aplicación de la cogeneración considerada en la presente sección incluye la producción de potencia y la producción de calefacción o de vapor para procesos.

cogeneración

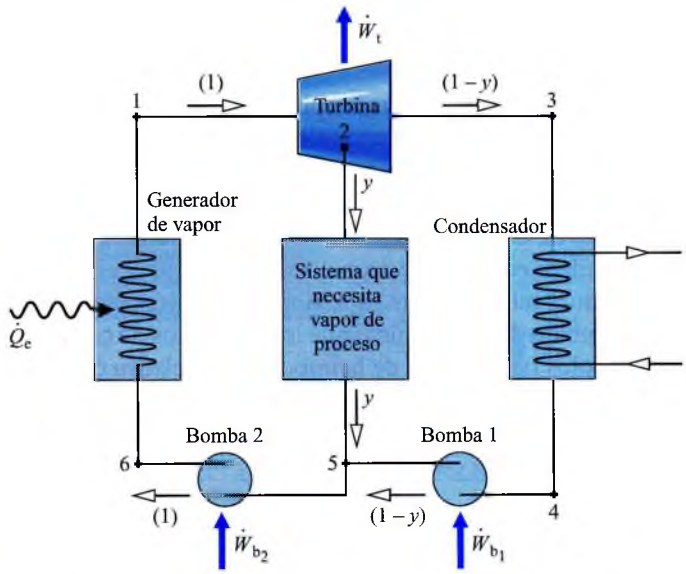


Figura 8.14 Esquema de un sistema de cogeneración en el que el vapor de proceso se extrae de la turbina.

La calefacción directa por combustión y la producción de vapor para procesos suponen conjuntamente una sustancial porción de la energía consumida en la industria. Pero dado que el calor y el vapor se necesitan, a menudo, a temperaturas relativamente bajas, no es adecuado conseguirlos a partir de la temperatura relativamente alta de los productos de combustión obtenidos al quemar el combustible. Esta fuente de ineficiencia puede reducirse con una configuración de cogeneración en la que se consume el combustible para producir conjuntamente electricidad y vapor (o calor) pero con un coste total menor que el necesario para obtenerlos individualmente. Un esquema de tal sistema de cogeneración se muestra en la Fig. 8.14. En ella se indica la fracción de la masa total de vapor de entrada en la turbina que circula en varios puntos. Por cada unidad de masa que entra en la turbina en el estado 1 se extrae una fracción y en el punto intermedio 2, llevándola a un proceso que necesite vapor en estas condiciones. La fracción restante, $1\text{-}y$, se expande en la turbina y sale en el estado 3, produciendo potencia adicional a la desarrollada en la primera etapa de la turbina. Eventualmente esta fracción se junta con la cantidad extraída y el flujo resultante vuelve al generador de vapor. Cuando no es necesario vapor para proceso, todo el vapor generado se expande en la turbina.

Industrias tales como las papeleras y las agroalimentarias, que necesitan vapor para proceso y electricidad para funcionamiento de máquinas, iluminación, etc, son, en particular, buenas candidatas al uso de la cogeneración. Otra configuración de cogeneración que comienza a usarse cada vez más corresponde a la ***calefacción de distrito***. En esta aplicación una central térmica se integra en una comunidad que necesita electricidad para la industria, comercio y uso doméstico junto a vapor para procesos, calefacción y producción de agua caliente sanitaria. La calefacción de distrito se utiliza frecuentemente en el norte de Europa y comienza a utilizarse de forma creciente en el resto de Europa y en E.E.U.U.

calefacción de distrito

8.6 ESTUDIO DE UN CASO: BALANCE EXERGÉTICO DE UNA PLANTA DE POTENCIA[1]

La discusión hasta este punto muestra que la aplicación de los principios de conservación de masa y energía da una imagen útil del rendimiento de plantas de potencia. Sin embargo, estos principios dan solamente las *cantidades* de energía transferidas hacia y desde la central térmica y no consideran la *utilidad* de los diferentes tipos de energía transferida. Por ejemplo, con sólo el principio de conservación, una unidad de energía que sale como electricidad producida se considera equivalente a una unidad de energía que sale como agua de refrigeración a temperatura relativamente baja, aunque la electricidad tenga mayor utilidad y valor económico. También debe advertirse que los principios de conservación antes citados no indican por sí solos nada acerca de la importancia relativa de las irreversibilidades presentes en los diversos equipos de la planta ni de las pérdidas asociadas con dichos equipos. Por el contrario, el método del análisis exergético introducido en el Cap. 7 permite estudiar estas pérdidas de manera cuantitativa.

Balance de exergía. En esta sección consideramos que la exergía entra en la central con el combustible. (En la Sec. 13.6 se introducen medios para determinar la exergía del combustible.) Una parte de esta exergía vuelve al entorno de la central en forma de trabajo neto desarrollado. Sin embargo, la mayor parte se destruye por las irreversibilidades en los equipos de la central o se la lleva el agua de refrigeración, los gases evacuados y el calor transferido al entorno. Estas consideraciones se muestran en esta sección mediante tres ejemplos resueltos que estudian, respectivamente, la caldera, la turbina y la bomba, y el condensador de una central térmica de vapor básica.

Las irreversibilidades presentes en cada equipo imponen una penalización sobre la exergía aportada a la planta, penalización que no es sino la exergía destruida en ese equipo. El valor más importante de estas penalizaciones aparece en la caldera, ya que una gran parte de la exergía que entra en ella se destruye debido a sus irreversibilidades. Dos son las fuentes principales de irreversibilidad en la caldera: (1) la transferencia irreversible de energía térmica que tiene lugar entre los gases calientes de la combustión y el fluido de trabajo que recorre el ciclo cuando fluye a través de los tubos de la caldera, y (2) el propio proceso de combustión. Para simplificar esta discusión, la caldera se considera como un combustor en el que el aire y el combustible se queman para producir gases calientes, seguida de un intercambiador de calor donde el fluido de trabajo es vaporizado por los gases calientes. Esta idealización se ilustra en la Fig. 8.15.

A modo de ejemplo consideraremos que el 30% de la exergía del combustible que entra en la unidad de combustión se destruye por las irreversibilidades de la combustión y el 1% de dicha exergía sale con los gases evacuados por la chimenea. Téngase en cuenta que los valores correspondientes a una central real pueden diferir sustancialmente de estos valores nominales. No obstante, proporcionan valores adecuados para el análisis. (En el Cap. 13 se explica cómo evaluar la irreversibilidad de la combustión y la exergía que acompaña a los gases de combustión evacuados.) Utilizando los valores anteriores para la irreversibilidad de la combustión y para la pérdida en los gases evacuados, se deduce que, como *máximo*, puede transferirse el 69% de la exergía del combustible al fluido de trabajo como exergía que pasa de los gases de combustión a dicho fluido de trabajo. Es a partir de esta fracción de la exergía del combustible de donde se obtiene el trabajo neto desarrollado por la central. En los Ejemplos 8.7 a 8.9 se evalúa la exergía aportada por los gases calientes de

[1] El capítulo 7 es un prerrequisito para el estudio de esta sección.

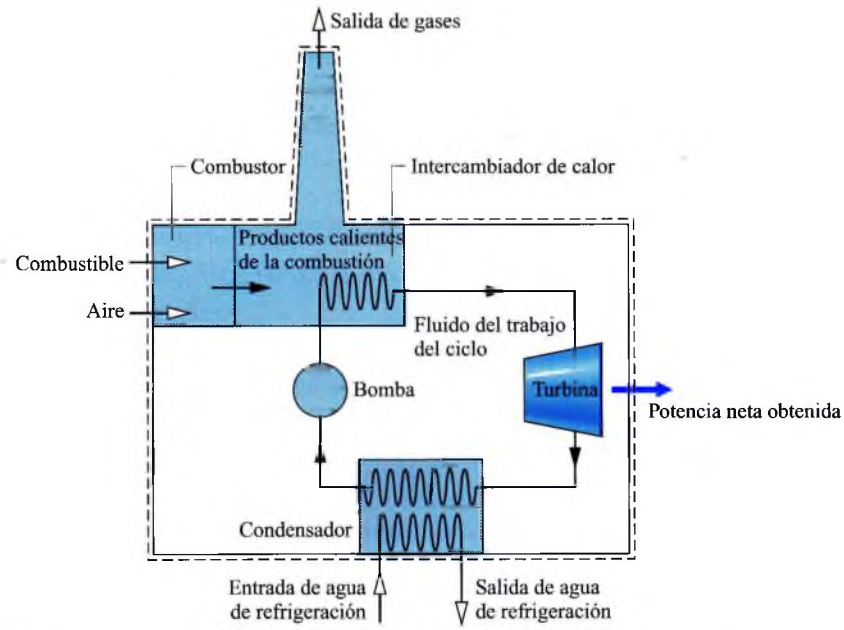


Figura 8.15 Esquema de una central térmica para el estudio del análisis exergético.

la combustión a su paso por la unidad de transferencia de calor. Los principales resultados de esta serie de ejemplos se recogen en la Tabla 8.1. Debe señalarse que los valores de esta tabla se han obtenido del Ejemplo 8.2 y solamente tienen significado cualitativo para centrales térmicas de vapor en general.

Conclusiones del estudio del caso. La información de la Tabla 8.1 sugiere algunas observaciones generales acerca del rendimiento de las centrales térmicas de vapor. Primero, la tabla muestra que las irreversibilidades son más significativas que las pérdidas. La mayor parte de la exergía que entra en la central con el combustible es destruida por las irreversibilidades de la caldera, eclipsando a todas las demás. Por el contrario, las pérdidas asociadas con el calor transferido al agua de refrigeración son relativamente poco importantes. La eficiencia térmica del ciclo (calculada en la resolución del Ejemplo 8.2) es 31,4%, esto supone que dos tercios (68,6%) de la *energía* proporcionada al fluido de trabajo del ciclo es cedida al exterior de la planta por el agua de refrigeración. Sin embargo, la cantidad de *exergía* cedida al exterior es relativamente menor dado que la temperatura del agua de refrigeración está unos pocos grados por encima de la temperatura ambiente y su utilidad es muy limitada. La cantidad perdida es solamente el 1% de la exergía que entra con el combustible. De modo similar, las pérdidas que acompañan a la inevitable transferencia de calor al entorno y la salida de gases son cantidades que suponen un bajo tanto por ciento de la exergía que entra en la planta con el combustible y aparecen generalmente exageradas cuando se consideran solamente desde la perspectiva de la conservación de la energía.

El análisis exergético identifica los lugares donde la exergía se destruye o se pierde y los ordena según su importancia. Este conocimiento es útil para dirigir la atención a los aspectos que ofrecen mayores oportunidades de mejorar el rendimiento de la planta mediante la aplicación de medidas técnicas prácticas. Sin embargo, la decisión para adoptar una modificación particular está determinada por consideraciones económicas que ponderan

Tabla 8.1 Balance exergético de una central térmica de vapor[a]

Salidas	
Potencia neta producida[b]	30%
Pérdidas	
Agua de refrigeración del condensador[c]	1%
Gases de chimenea (supuesto)	1%
Destrucción de exergía	
Caldera	
Combustor (supuesto)	30%
Intercambiador de calor[d]	30%
Turbina[e]	5%
Bomba[f]	—
Condensador[g]	3%
Total	100%

[a] Todos los valores se expresan como porcentaje de la exergía aportada a la planta por el combustible. Los valores de tanto por ciento se redondean a números enteros. Las pérdidas de exergía asociadas al flujo de calor procedente de los componentes de la planta hacia el entorno se desprecian.
[b] Ejemplo 8.8
[c] Ejemplo 8.9.
[d] Ejemplo 8.7.
[e] Ejemplo 8.8.
[f] Ejemplo 8.8.
[g] Ejemplo 8.9.

el ahorro económico en combustible y los costes económicos que supone la adopción de dicha modificación.

Los cálculos presentados en los ejemplos siguientes ilustran la aplicación de los principios de la exergía mediante el análisis de una central térmica de vapor básica. Sin embargo no hay mayores dificultades en aplicar la metodología a una central real, aun incluyendo el análisis del proceso de combustión. Este mismo procedimiento también se puede utilizar para el balance exergético en centrales térmicas con turbinas de gas consideradas en el Cap. 9 así como en otros tipos de instalaciones térmicas.

El siguiente ejemplo muestra el análisis exergético de la unidad de intercambio de calor de una caldera para el caso de una central térmica de vapor.

Ejemplo 8.7

PROBLEMA ANÁLISIS EXERGÉTICO DE CICLOS: INTERCAMBIADOR DE CALOR

La unidad de transferencia de calor de la caldera del Ejemplo 8.2 tiene una corriente de agua que entra como líquido a 8,0 MPa y sale como vapor saturado a 8,0 MPa. A contracorriente y en flujo separado, los gases de combustión se enfrían a presión constante de 1 atm desde 1107 hasta 547°C. La corriente de gases se puede modelar como gas ideal y el ambiente se encuentra a $T_0 = 22°C$, $p_0 = 1$ atm. Determínese **(a)** la exergía neta cedida en la unidad de transferencia de calor por el flujo de gases, en MW, **(b)** la exergía neta absorbida en la unidad de transferencia de calor por la corriente de agua, en MW, **(c)** la destrucción de exergía, en MW, **(d)** la eficiencia exergética dada por la Ec. 7.45.

SOLUCIÓN

Conocido: Un intercambiador de calor en estado estacionario tiene una corriente de agua de la cual se conocen sus estados de entrada y salida y una corriente separada de gases, de la que también se conocen sus estados de entrada y salida.

Se debe hallar: La exergía neta cedida en el intercambiador de calor por la corriente de gases, en MW, la exergía absorbida por la corriente de agua, en MW, la destrucción de exergía, en MW, y el rendimiento exergético.

Datos conocidos y diagramas:

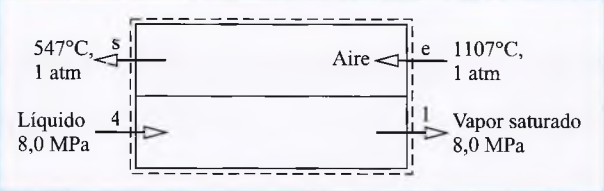


Figura E.8.7

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura adjunta funciona en estado estacionario con $\dot{Q}_{vc} = \dot{W}_{vc} = 0$.
2. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.
3. Los gases de combustión se consideran aire con comportamiento de gas ideal.
4. El aire y el agua que atraviesan el generador de vapor lo hacen a presión constante.
5. Solamente se incorpora el 69% de la exergía del combustible que entra en la planta después de contabilizar las pérdidas por la chimenea y la exergía destruida en la combustión.
6. $T_0 = 22°C$, $p_0 = 1$ atm.

Análisis: El análisis comienza evaluando los flujos másicos de las corrientes de agua y aire. El aire y el agua atraviesan el intercambiador de la caldera en corrientes separadas. Así, en estado estacionario, el principio de conservación de la masa exige

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s \quad \text{(aire)}$$

$$\dot{m}_4 = \dot{m}_1 \quad \text{(agua)}$$

Utilizando estas relaciones, en el balance global de energía para el volumen de control en estado estacionario

$$0 = \cancel{\dot{Q}_{vc}}^{0} - \cancel{\dot{W}_{vc}}^{0} + \dot{m}_a(h_e - h_s) + \dot{m}(h_4 - h_1)$$

donde $\dot{Q}_{vc} = \dot{W}_{vc} = 0$ por la hipótesis 1, y los términos de energía cinética y potencial son eliminados por la hipótesis 2. En esta ecuación $\dot{m}_a$ y $\dot{m}$ significan, respectivamente, los flujos másicos de aire y agua. Resolviendo

$$\frac{\dot{m}_a}{\dot{m}} = \frac{h_1 - h_4}{h_e - h_s}$$

La solución del Ejemplo 8.2 nos da $h_1 = 2758$ kJ/kg y $h_4 = 183{,}36$ kJ/kg. De la Tabla A-22, $h_e = 1491{,}44$ kJ/kg y $h_S = 843{,}98$ kJ/kg. Entonces

$$\frac{\dot{m}_a}{\dot{m}} = \frac{2758 - 183{,}36}{1491{,}44 - 843{,}98} = 3{,}977 \frac{\text{kg (aire)}}{\text{kg (agua)}}$$

Del Ejemplo 8.2, $\dot{m} = 4{,}449 \times 10^5$ kg/h. Entonces $\dot{m}_a = 17{,}694 \times 10^5$ kg/h.

(a) La exergía cedida en la unidad de intercambio de calor por la corriente de gases se evalúa utilizando la Ec. 7.36:

$$\left[\begin{array}{c}\text{Exergía cedida} \\ \text{por los gases}\end{array}\right] = \dot{m}_a(a_{fe} - a_{fs})$$

$$= \dot{m}_a[h_e - h_s - T_0(s_e - s_s)]$$

Dado que la presión del gas permanece constante, la Ec. 6.21a, que nos da la variación de entropía específica de un gas ideal, se reduce a $s_e - s_s = s_e^\circ - s_s^\circ$. Entonces, con h y s° calculadas mediante la Tabla A-22

$$\dot{m}_a(a_{fe} - a_{fs}) = (17{,}694 \times 10^5 \text{kg/h})\left[(1491{,}44 - 843{,}98)\text{kJ/kg} - (295\text{ K})(3{,}34474 - 2{,}74504)\text{ kJ/kg}\cdot\text{K}\right]$$

$$= \frac{8{,}326 \times 10^8 \text{kJ/h}}{(3600\text{ s/h})}\left|\frac{1\text{ MW}}{10^3\text{ kJ/s}}\right| = 231{,}28\text{ MW}$$

(b) La exergía que recibe la corriente de agua en la caldera se determina de manera similar

$$\left[\begin{array}{l}\text{exergía recibida por}\\ \text{la corriente de agua}\end{array}\right] = \dot{m}(a_{f1} - a_{f4})$$

$$= \dot{m}[h_1 - h_4 - T_0(s_1 - s_4)]$$

De la Tabla A-3, $s_1 = 5{,}7432$ kJ/kg·K. La doble interpolación en la Tabla A-5, para 8,0 MPa y $h_4 = 183{,}36$ kJ/kg, nos da $s_4 = 0{,}5957$ kJ/kg·K. Sustituyendo los valores conocidos,

$$\dot{m}(a_{f1} - a_{f4}) = (4{,}449 \times 10^5)[(2758 - 183{,}36) - 295(5{,}7432 - 0{,}5957)]$$

$$= \frac{4{,}699 \times 10^8\text{ kJ/h}}{(3600\text{ s/h})}\left|\frac{1\text{ MW}}{10^3\text{ kJ/s}}\right| = 130{,}53\text{ MW}$$

(c) La destrucción de exergía se evalúa a partir del balance de exergía

$$\dot{A}_d = \dot{m}_a(a_{fe} - a_{fs}) + \dot{m}(a_{f4} - a_{f1})$$

Con los resultados de los apartados (a) y (b)

$$\dot{A}_d = 231{,}28\text{ MW} - 130{,}53\text{ MW} = 100{,}75\text{ MW}$$

(d) La eficiencia exergética dada por la Ec. 7.45 es

$$\varepsilon = \frac{\dot{m}(a_{f1} - a_{f4})}{\dot{m}_a(a_{fe} - a_{fs})} = \frac{130{,}53\text{ MW}}{231{,}28\text{ MW}} = 0{,}564\,(56{,}4\%)$$

Estos cálculos indican que el 43,6% de la exergía aportada en el intercambiador de calor, por el enfriamiento de los productos de combustión, es destruida. Sin embargo, puesto que solamente el 69% de la exergía del combustible que entra en la planta queda en los productos de combustión después de contabilizar las pérdidas por chimenea y la destrucción de exergía de la combustión (consideración 5), se concluye que el $0{,}69 \times 43{,}6\% = 30\%$ de la exergía que entra en la planta con el combustible se destruye dentro del intercambiador de calor. Este es el valor listado en la Tabla 8.1.

---

1. Puesto que la energía se conserva, la que se transfiere al agua a su paso por el intercambiador es exactamente igual a la cedida por los gases cuando se enfrían a su paso por el intercambiador. Por el contrario, la pérdida de exergía en los gases en el intercambiador es mayor que el incremento de exergía del agua debido a la exergía destruida.
2. Antes se ha supuesto que las corrientes que atraviesan el intercambiador lo hacen a presión constante y que no existían irreversibilidades a causa de rozamiento. En este caso, la contribución a la destrucción de exergía solamente se debe al calor intercambiado entre los gases de combustión a alta temperatura y el agua que se vaporiza.
2. La destrucción de exergía se puede determinar alternativamente evaluando la entropía generada por unidad de tiempo, $\dot{\sigma}_{vc}$, mediante el balance de entropía y multiplicándola por T_0 para obtener $\dot{A}_d = T_0\dot{\sigma}_{vc}$.

En el siguiente ejemplo, calculamos la exergía que se destruye en la turbina y en la bomba del caso de la planta de potencia en estudio.

Ejemplo 8.8

PROBLEMA ANÁLISIS EXERGÉTICO DE CICLOS: TURBINA Y BOMBA

Reconsidérese la turbina y bomba del Ejemplo 8.2. Determínese para cada uno de estos componentes cuál es la exergía destruida, en MW. Exprésese cada resultado como un porcentaje de la exergía que entra en la central con el combustible, siendo $T_0 = 22°C$, $p_0 = 1$ atm.

SOLUCIÓN

Conocido: El ciclo de potencia opera con vapor como fluido de trabajo. La turbina y bomba tienen ambas un rendimiento isoentrópico del 85%.

Se debe hallar: Para la turbina y la bomba, la exergía destruida individualmente, en MW. Debe expresarse cada resultado como un porcentaje de la exergía que entra en la central con el combustible.

Datos conocidos y diagramas:

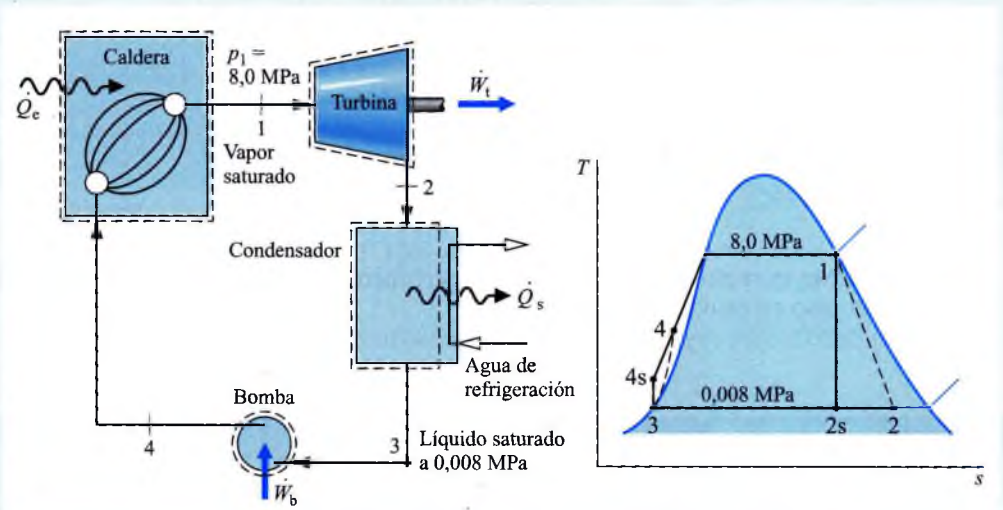


Figura E.8.8

Consideraciones e hipótesis:

1. La turbina y la bomba se analizan cada una como un volumen de control en estado estacionario.
2. La turbina y la bomba operan cada una adiabáticamente y tienen un rendimiento del 85%.
3. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.
4. Solamente el 69% de la exergía del combustible que entra en la central permanece después de contabilizar las pérdidas por la chimenea y la exergía destruida en la combustión.
5. $T_0 = 22°C$, $p_0 = 1$ atm.

Análisis: La destrucción de exergía se puede calcular utilizando el balance de exergía o bien la relación $\dot{A}_d = T_0 \dot{\sigma}_{vc}$, donde $\dot{\sigma}_{vc}$ es la entropía generada, calculada a partir del balance de entropía. Con cualquiera de los dos métodos la destrucción de exergía de la turbina se puede expresar como

$$\dot{A}_d = \dot{m} T_0 (s_2 - s_1)$$

De la Tabla A-3, $s_1 = 5{,}7432$ kJ/kg·K. Usando $h_2 = 1939{,}3$ kJ/kg de la solución del Ejemplo 8.2, el valor de s_2 se puede determinar con la Tabla A-3, dando $s_2 = 6{,}2021$ kJ/kg·K. Sustituyendo valores,

$$\dot{A}_d = (4{,}449 \times 10^5 \text{kg/h})(295\text{ K})(6{,}2021 - 5{,}7432) = \left(0{,}602 \times 10^8 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}\right)\left|\frac{1\text{ h}}{3600\text{ s}}\right|\left|\frac{1\text{ MW}}{10^3\text{ kJ/s}}\right|$$

$$= 16{,}72\text{ MW}$$

De la solución del Ejemplo 8.7, la exergía cedida por los gases de combustión es 231,28 MW. La destrucción de exergía en la turbina expresada como un porcentaje de ésta es (16,72/231,28) (100%) = 7,23%. Como queda solamente el 69% de la exergía que entra en la planta después de contabilizar las pérdidas por la chimenea y la destrucción de exergía en la combustión, se concluye que 0,69 × 7,23% = 5% de la exergía que entra en la central con el combustible se destruye en la turbina. Este es el valor listado en la Tabla 8.1.

De modo similar, la destrucción de exergía en la bomba es

$$\dot{A}_d = \dot{m} T_0 (s_4 - s_3)$$

Con s_3 de la Tabla A-3 y s_4 de la solución del Ejemplo 8.7

$$\dot{A}_d = (4{,}449 \times 10^5\text{ kg/h})(295\text{ K})(0{,}5957 - 0{,}5926)(\text{kJ/kg} \cdot \text{K})$$

$$= \left(4{,}07 \times 10^5 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}\right)\left|\frac{1\text{ h}}{3600\text{ s}}\right|\left|\frac{1\text{MW}}{10^3\text{kJ/s}}\right| = 0{,}11\text{ MW}$$

Expresando, como antes, esta cantidad como un porcentaje de la exergía que entra a la central, se tiene (0,11/231,28) (69%) = 0,03%. Este valor se ha redondeado a cero en la Tabla 8.1.

La potencia neta obtenida en la central del Ejemplo 8.2 es 100 MW. Expresando ésta como un porcentaje de la exergía aportada por el combustible a la central, (100/231,28) (69%) = 30%, como recoge la tabla citada.

El siguiente ejemplo muestra el análisis exergético para el condensador de la central térmica del caso en estudio.

Ejemplo 8.9

PROBLEMA ANÁLISIS EXERGÉTICO DE CICLOS: EL CONDENSADOR

El condensador del Ejemplo 8.2 tiene dos flujos de agua separados. Uno de los flujos entra como mezcla líquido-vapor a 0,008 MPa y sale como líquido saturado a 0,008 MPa. El otro flujo entra a 15°C y sale a 35°C. **(a)** Determínese la exergía neta absorbida en el condensador por el agua fría, en MW. Exprésese este resultado como un porcentaje de la exergía que entra en la planta con el combustible. **(b)** Determínese para el condensador la destrucción de exergía, en MW, expresando el resultado como un porcentaje de la exergía que entra en la central con el combustible. Tómese $T_0 = 22$°C y $p_0 = 1$ atm.

SOLUCIÓN

Conocido: El condensador en estado estacionario tiene dos corrientes: (1) Un flujo que entra como mezcla de dos fases líquido-vapor y condensa saliendo en un estado conocido y (2) un flujo separado de agua fría que entra y sale a temperaturas conocidas.

Se debe hallar: La exergía neta que recibe el flujo de agua de refrigeración en el condensador y la destrucción de exergía del condensador, expresando ambas cantidades en MW y como porcentajes de la exergía que entra en la central con el combustible.

Datos conocidos y diagramas:

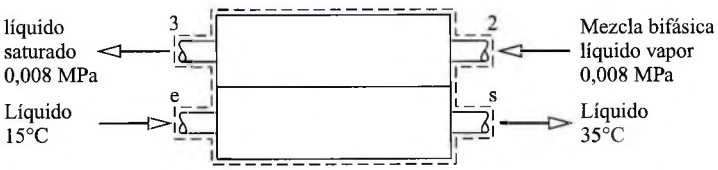


Figura E.8.9

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura adjunta opera en estado estacionario con $\dot{Q}_{vc} = \dot{W}_{vc} = 0$.
2. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.
3. Solamente se incorpora el 69% de la exergía del combustible que entra en la planta después de contabilizar las pérdidas por la chimenea y la exergía destruida en la combustión.
4. $T_0 = 22°C$, $p_0 = 1$ atm.

(a) ***Análisis:*** La exergía neta recibida en el condensador se puede evaluar usando la Ec. 7.36:

$$\left[\begin{array}{c}\text{Exergía neta absorbida por}\\ \text{el agua de refrigeración}\end{array}\right] = \dot{m}_w (a_{fs} - a_{fe}) = \dot{m}_w [h_s - h_e - T_0(s_s - s_e)]$$

donde $\dot{m}_w$ es el flujo másico de agua de refrigeración calculado en la solución del Ejemplo 8.2. Con los valores de entalpía y entropía específica para el líquido saturado de la Tabla A-2 y los valores especificados de la temperatura de entrada y salida del agua de refrigeración

$$\dot{m}_w (a_{fs} - a_{fe}) = (9{,}39 \times 10^6 \text{ kg/h}) \left[(146{,}68 - 62{,}99) \text{ kJ/kg} - (295 \text{ K})(0{,}5053 - 0{,}2245) \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}\right]$$

$$= \frac{8{,}019 \times 10^6 \text{ kJ/h}}{(3600 \text{ s/h})} \left| \frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}} \right| = 2{,}23 \text{ MW}$$

1 Expresando este resultado como un porcentaje de la exergía que entra con el combustible, (2,23/231,28) (69%) = 1%. Este es el valor listado en la Tabla 8.1

(b) La destrucción de exergía en el condensador puede evaluarse con el balance de exergía. De modo alternativo puede utilizarse la relación $\dot{A}_d = T_0 \dot{\sigma}_{vc}$, donde $\dot{\sigma}_{vc}$ es la producción de entropía por unidad de tiempo en el condensador, determinada con el balance de entropía. Combinando las expresiones, la destrucción de exergía se puede expresar como

$$\dot{A}_d = T_0 [\dot{m}(s_3 - s_2) + \dot{m}_w (s_s - s_e)]$$

Sustituyendo valores

$$\dot{A}_d = 295 [(4.449 \times 10^5)(0{,}5926 - 6{,}2021) + (9{,}39 \times 10^5)(0{,}5053 - 0{,}2245)]$$

$$= \frac{416{,}1 \times 10^5 \text{kJ/h}}{|3600 \text{ s/h}|} \left| \frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}} \right| = 11{,}56 \text{ MW}$$

Expresando este resultado como un porcentaje de la exergía que entra en la planta con el combustible, (11,56/231,28) (69%) = 3%. Este es el valor listado en la Tabla 8.1.

---

1 El rendimiento térmico del ciclo evaluado en la solución del Ejemplo 8.2 es 31,4%. Por tanto se deduce que más de dos tercios (68,6%) de la energía aportada al fluido de trabajo por el enfriamiento de los gases de combustión sale al exterior con el agua de refrigeración del condensador. Sin embargo, la cantidad de *exergía* que sale al exterior con el agua de refrigeración es relativamente menor porque la temperatura del agua se eleva sólo unos pocos grados por encima de la temperatura ambiente.

8.7 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

En este capítulo hemos considerado soluciones prácticas para centales térmicas que producen energía eléctrica a partir de combustibles fósiles, energía nuclear o energía solar. Se ha mostrado la manera de diseñar termodinámicamente una central térmica y se han considerado las principales irreversibilidades y pérdidas asociadas con dichas centrales. Los principales componentes de una central térmica de vapor básica funcionan con el ciclo Rankine. En este capítulo hemos introducido, también, modificaciones a este ciclo básico dirigidas a mejorar el rendimiento térmico en su conjunto. Esto incluye sobrecalentamiento, recalentamiento, regeneración, funcionamiento supercrítico, cogeneración y ciclos binarios. Hemos incluido además el estudio de un caso para ilustrar la aplicación del análisis exergético a las centrales térmicas.

La siguiente lista proporciona una guía de estudio para este capítulo. Cuando se hayan completado el estudio del texto y los ejercicios de fin de capítulo, el estudiante deberá ser capaz de:

- escribir el significado de los conceptos listados al margen del texto del capítulo y entender cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de términos listados aquí, al margen, es de particular importancia.
- realizar diagramas esquemáticos y representaciones *T*-*s* para los ciclos de vapor de Rankine, con recalentamiento y con regeneración.
- aplicar la conservación de masa y energía, el segundo principio, y el cálculo de propiedades para determinar la eficiencia del ciclo, incluido el rendimiento térmico, la potencia producida y los flujos másicos.
- discutir el efecto que sobre el comportamiento del ciclo Rankine tiene la variación de la presión en la caldera o en el condensador, así como el efecto de variaciones en la temperatura de entrada a la turbina.
- discutir las principales causas de destrucción y pérdida de exergía en las centrales térmicas de vapor.

ciclo Rankine
rendimiento térmico
relación de trabajos
sobrecalentamiento
recalentamiento
regeneración
cogeneración

Cuestiones para reflexionar

1. ¿Conoces qué tipo de central eléctrica (de carbón, hidroeléctrica, nuclear, etc.) produce la electricidad que se suministra a tu localidad?
2. Analiza tu recibo mensual de la luz y determina cuánto pagas por kWh de electricidad.
3. ¿Puede ser distinto el rendimiento térmico de una central térmica en verano y en invierno?
4. Las centrales térmicas localizadas en zonas áridas pueden refrigerar con aire el condensador.[2] ¿Puede afectar la refrigeración por aire al rendimiento térmico de la central?
5. ¿Es el ciclo de Carnot un modelo apropiado para un ciclo de potencia de vapor?
6. Manteniendo los estados 1 y 2 fijos, ¿cómo se modificaría la Fig. 8.6 si se considera la pérdida de presión por rozamiento en la caldera y en el condensador?

[2] **Nota del traductor:** En España existe una de las escasas centrales de este tipo construidas en el mundo, la central térmica de Escucha en Teruel.

7. De acuerdo con el rendimiento térmico, dos tercios aproximadamente de la energía absorbida como transferencia de calor en el generador de vapor de una central térmica se elimina con el agua de refrigeración que circula por el condensador. ¿Es este flujo de calor eliminado un indicador de la inficiencia de la planta?
8. Propón distintas formas de aprovechar la energía que cede el condensador de una gran central térmica.
9. ¿Qué efectos puede inducir en la ecología de un río el uso del agua para refrigerar el condensador de una central termoeléctrica?
10. ¿Qué impacto ambiental pueden suponer las dos plumas que recoge la Fig. 8.1?
11. ¿Cuáles son las principales fuentes de irreversibilidad *interna* en el Ejemplo 8.5?
12. ¿Por qué es el agua el fluido de trabajo más utilizado en centrales térmicas de vapor?
13. ¿Qué opinas de la energía solar para producir energía eléctrica?

Problemas

Ciclo Rankine

8.1 El fluido de trabajo en un ciclo Rankine ideal es agua. La presión del condensador es 8 kPa y en la turbina entra vapor saturado a una presión de

(a) 18 MPa,

(b) 4 MPa.

La potencia neta obtenida del ciclo es 100 MW. Determine para cada caso el flujo másico de vapor, en kg/h, el calor intercambiado por el fluido de trabajo a su paso por la caldera y el condensador, en kW, y el rendimiento térmico.

8.2 El fluido de trabajo en un ciclo Rankine ideal es agua. En la turbina entra vapor sobrecalentado a 8 MPa, y 480°C. La presión del condensador es 8 kPa. La potencia neta del ciclo es 100 MW. Determine para el ciclo:

(a) El calor transferido al fluido de trabajo a su paso por el generador de vapor, en kW.

(b) El rendimiento térmico.

(c) El flujo másico de agua de refrigeración en el condensador, en kg/h, si el agua entra en el condensador a 15°C y sale a 35°C sin pérdida de presión.

8.3 El fluido de trabajo en un ciclo de potencia de Carnot es agua. En la caldera entra líquido saturado a una presión de 8 MPa, y en la turbina entra vapor saturado. La presión del condensador es 8 kPa. Determine

(a) El rendimiento térmico.

(b) La relación de trabajos.

(c) La transferencia de calor al fluido de trabajo por unidad de masa que atraviesa la caldera, expresada en kJ/kg.

(d) La transferencia de calor del fluido de trabajo por unidad de masa que atraviesa el condensador, en kJ/kg.

(e) Compare y comente los resultados de los apartados (a) a (d) con los correspondientes valores del Ejemplo 8.1.

8.4 Represente cada una de las magnitudes calculadas en el problema 8.2 para una presión en el condensador variando desde 6 kPa a 0,1 MPa. Discuta los resultados.

8.5 Represente cada una de las magnitudes calculadas en el problema 8.2 para una presión en el generador desde 4 MPa hasta 24 MPa, manteniendo a la entrada de la turbina la temperatura de 480°C. Discuta los resultados.

8.6 Una central térmica basada en el ciclo Rankine está preparada para suministrar una potencia de 10 MW. Se utilizan paneles solares para generar vapor de Refrigerante 22 a 50°C y 1,6 MPa para la expansión en la turbina. Se dispone de agua de refrigeración a 20°C. Haga un diseño preliminar del ciclo calculando el rendimiento térmico y el flujo de refrigerante y agua de refrigeración en kg/h.

8.7 El fluido de trabajo de un ciclo Rankine de vapor es agua. La presión y la temperatura en la entrada de la turbina son 1200 lbf/in^2 y 1000 °F, respectivamente; la presión en el condensador es igual a 1 lbf/in^2. El flujo de vapor que entra a la turbina es $1{,}4 \times 10^6$ lb/h. El agua de refrigeración sufre un incremento desde 60 a 80 °F, sin pérdida apreciable de carga cuando atraviesa el condensador. Determine en el ciclo:

(a) La potencia neta desarrollada, en Btu/h.

(b) El rendimiento térmico.

(c) El flujo másico del agua de refrigeración, en lb/h.

8.8 Represente las diferentes magnitudes calculadas en el Problema 8.7 frente a la presión del condensador variando desde 0,4 lbf/in^2 hasta 14,7 lbf/in^2 manteniendo constante el flujo másico de vapor. Discuta los resultados.

8.9 El fluido de trabajo en una planta de energía solar con un ciclo Rankine es Refrigerante 134a. En la turbina entra vapor saturado a 60°C y el condensador opera a una presión de 6 bar. La energía de la radiación solar recibida en los colectores es de 0,4 kW por m^2 de superficie de colector. Determine la mínima superficie posible del colector en m^2 por kW de energía producida en la planta.

8.10 En un lugar particular del océano, la temperatura de la superficie es 80°F, y la temperatura a una profundidad de 1500 ft es 46°F. Una central térmica basada en un ciclo Rankine, con amoníaco como fluido de trabajo, se propone utilizar este gradiente de temperatura para producir energía eléctrica. La potencia que puede ser desarrollada por la turbina es $8{,}2 \times 10^8$ Btu/h. La Fig. P8.10 proporciona un diagrama esquemático y una tabla de valores de las propiedades del amoníaco. Para simplificar, las propiedades del agua de mar pueden ser consideradas iguales a las del agua pura.

(a) Calcule el rendimiento térmico del ciclo propuesto y compare con el rendimiento térmico de un ciclo de potencia reversible que opera entre las temperaturas de 80 y 46°F.

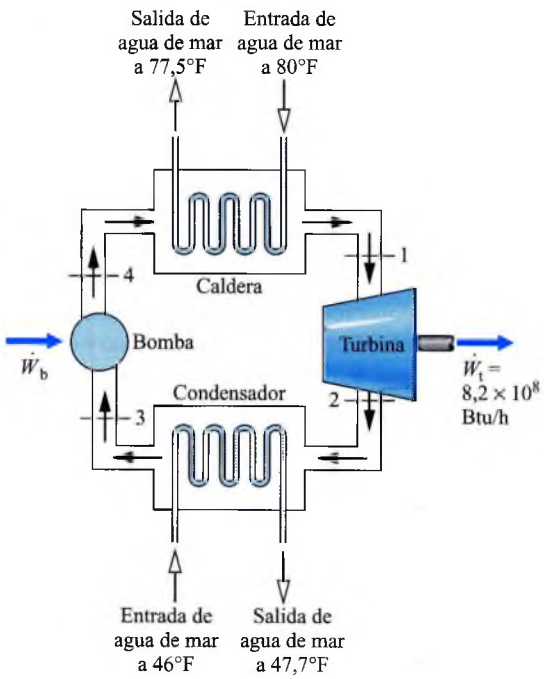


Figura P8.10

(b) Calcule la energía neta producida por la planta, en Btu/h, si las bombas usadas para hacer circular el agua de mar a través de los intercambiadores de calor evaporador y condensador requieren una potencia total de $5{,}23 \times 10^8$ Btu/h.

(c) Determine el flujo de agua de mar a través del evaporador y el condensador en lb/h.

8.11 El ciclo del problema 8.3 se modifica para incluir los efectos de las irreversibilidades en la expansión adiabática y el proceso de compresión. Si el estado de las entradas en la turbina y en la bomba permanecen constantes, repita los apartados (a) a (d) del problema 8.3 para el ciclo modificado de Carnot con $\eta_t = 0{,}80$ y $\eta_b = 0{,}70$.

8.12 En una turbina de una central térmica de vapor básica entre vapor a presión de 100 bar y temperatura T y se expande sin transferencia de calor hasta 0,06 bar. El rendimiento isoentrópico de la turbina es de un 85%. A la salida del condensador hay líquido saturado a 0,06 bar y el rendimiento isoentrópico de la bomba es el 82%.

(a) Para una temperatura de entrada en la turbina de 580 °C, determine el título a la salida de la turbina y el rendimiento del ciclo.

(b) Represente las magnitudes del apartado (a) frente a T variando desde 580 °C hasta 700 °C.

8.13 Con el enunciado del problema 8.2, pero considerando que la turbina y la bomba tienen rendimientos isoentrópicos del 85 y 70%, respectivamente, halle para el ciclo así modificado

(a) el rendimiento térmico,

(b) el flujo de masa de vapor en kg/h para la producción de una potencia neta de 100 MW,

(c) el flujo de agua de refrigeración en kg/h, si el agua entra al condensador a 15°C y sale a 35°C sin un cambio de presión apreciable.

8.14 Del generador de vapor de una central térmica sale vapor sobrecalentado a 8 MPa y 480°C. La transferencia de calor y efectos de rozamiento en la tubería que une el generador y la turbina reducen la p y la T del vapor de entrada en ella a 7,6 MPa y 440°C, respectivamente. La presión a la salida de la turbina es de 0,1 bar y el líquido sale del condensador a 8 kPa y 36°C. La presión se incrementa hasta 8,6 MPa a través de la bomba situada a continuación. La turbina y la bomba tienen un rendimiento isoentrópico de un 88%. Determine, para un flujo másico de vapor de79,53 kg/s,

(a) la potencia neta de salida, en kW

(b) el rendimiento térmico,

(c) el calor transferido en la tubería que va desde el generador de vapor hasta la turbina, en kW,

(d) el flujo másico del agua de refrigeración, en kg/s, si entra al condensador a 15 °C y sale a 35 °C sin pérdida apreciable de carga.

Ciclos con recalentamiento y supercríticos

8.15 En la primera etapa de la turbina de un ciclo Rankine ideal con recalentamiento se introduce vapor a 10 MPa y 600°C. El vapor entra en la segunda etapa de la turbina después de calentarse hasta 500°C. La salida de la segunda etapa de la turbina tiene un título del 90%. La presión del condensador es 6 kPa. Determine el rendimiento térmico del ciclo.

8.16 El fluido de trabajo en un ciclo con sobrecalentamiento y recalentamiento es agua. El vapor sobrecalentado entra en la primera etapa de la turbina a 8 MPa y 480°C y se expande hasta que la presión es de 0,7 MPa. Entonces es recalentado hasta 480°C antes de entrar en la segunda etapa de la turbina, donde se expande hasta la presión del condensador de 8 kPa. El flujo másico del vapor de entrada en la primera turbina es $2{,}63 \times 10^5$ kg/h. Cada etapa de la turbina opera con un rendimiento isoentrópico del 88%. La bomba trabaja con una eficiencia del 80%. Determine para el ciclo:

(a) La potencia neta desarrollada, en kW.

(b) El rendimiento térmico.

(c) La transferencia de calor al refrigerante al agua de refrigeración que pasa a través del condensador, en kW.

8.17 Del generador de vapor de un ciclo Rankine ideal modificado que comprende tres etapas de turbina con recalentamiento entre las etapas, sale vapor a 32 MPa y 520°C. Las presiones de los recalentamientos son 4 y 0,5 MPa, respectivamente, y el vapor entra en la segunda etapa de la turbina a 440°C y en la tercera a 360°C. Cada etapa de la turbina opera con un rendimiento isoentrópico del 85%. La bomba trabaja con un rendimiento isoentrópico también del 85%. La presión del condensador es 8 kPa. Determine para el ciclo:

(a) El trabajo neto por unidad de masa de flujo de vapor, en kJ/kg, y el rendimiento térmico.

(b) Represente las magnitudes del apartado (a) para la presión de la primera etapa de recalentamiento variando desde 0,5 hasta 10 MPa.

Ciclo regenerativo

8.18 Un ciclo Rankine ideal con recalentamiento utiliza agua como fluido de trabajo. Las condiciones a la entrada de la primera etapa de la turbina son 14 MPa y 600°C y el vapor es recalentado entre las etapas de la turbina hasta 600°C. Para una presión de 6 KPa en el condensador, dibuje el rendimiento térmico del ciclo frente a la presión de recalentamiento para presiones de 2 hasta 12 MPa.

8.19 Modifique el ciclo Rankine ideal del problema 8.2 para incluir un calentador abierto del agua de alimentación, que opere a 0,7 MPa. El líquido saturado a la salida del intercambiador está a 0,7 MPa. Responda a las cuestiones del problema 8.2 aplicadas al nuevo ciclo y discuta los resultados.

8.20 Repita el análisis del problema 8.19 para una presión en el calentador del agua de alimentación tomando diversos valores (4 MPa, 2 MPa y 0,15 MPa). Dibuje la función que represente el rendimiento del ciclo y analice el resultado. Reconsidere el análisis si turbinas y bomba tienen un rendimiento isoentrópico del 80%.

8.21 Una central térmica funciona según un ciclo regenerativo de vapor con un calentador abierto del agua de alimentación. El vapor entra en la primera etapa de la turbina a 12 MPa, 520°C y se expande hasta 1 MPa. Posteriormente parte del vapor se extrae y conduce al calentador abierto del agua de alimentación que opera a 1 MPa. El vapor restante se expande a través de la segunda etapa de la turbina hasta una presión en el condensador de 6 kPa. El líquido saturado sale del calentador abierto a 1kPa. Para procesos isoentrópicos tanto en las turbinas como en las bombas, determine para el ciclo:

(a) El rendimiento térmico.

(b) El flujo de masa en la primera etapa de la turbina, en kg/h, para una potencia neta desarrollada de 330 MW, .

8.22 Compare los resultados del problema 8.21 con los del ciclo de Rankine ideal que tiene las mismas condiciones en la entrada de la turbina y la presión del condensador, pero sin regenerador.

8.23 Repita el análisis del problema 8.21 para una presión en el calentador del agua de alimentación tomando diversos valores (4 MPa, 2 MPa y 0,15 MPa). Dibuje la función que represente el rendimiento del ciclo y analice el resultado. Reconsidere el análisis si turbinas y bomba tienen un rendimiento isoentrópico del 80%.

8.24 Modifique el ciclo Rankine ideal del problema 8.2 incluyendo un calentador cerrado del agua de alimentación que utiliza vapor extraído a 0,7 MPa. El condensado sale del calentador como líquido saturado a 0,7 MPa y va al condensador. El agua de alimentación deja el calentador a una presión de 8 MPa y a una temperatura igual a la temperatura de saturación a 0,7 MPa. Para el ciclo así modificado, responda a las mismas preguntas formuladas en el problema 8.2 y razone los resultados.

8.25 Repita el análisis del problema anterior para el calentador a presiones de extracción diferentes (4 MPa, 2 MPa y 0,15 MPa). Considere que el condensado abandona el calentador cerrado como líquido saturado a la presión de extracción. Asimismo, el agua de alimentación sale del calentador a 8 MPa y a una temperatura igual a la de saturación a la presión citada. Dibuje la función que represente el rendimiento del ciclo y analice el resultado. Reconsidere el análisis si tanto las turbinas como la bomba tienen un rendimiento isoentrópico del 80%.

8.26 Una central térmica opera con un ciclo regenerativo de vapor con un calentador cerrado del agua de alimentación. El vapor entra en la primera etapa de la turbina a 120 bar y 520°C y se expande hasta 10 bar, entonces una parte del vapor se extrae y se deriva al calentador cerrado de agua de alimentación. El condensado sale del calentador cerrado como líquido saturado a 10 bar, pasando después a través de una válvula al condensador. El agua de alimentación sale del calentador a 120 bar y a la temperatura de 170°C. La presión del condensador es 0,06 bar. Para procesos isoentrópicos en las etapas de la turbina y en la bomba, determine para el ciclo

(a) el rendimiento térmico,

(b) el flujo másico en la primera etapa de la turbina, en kg/h, para una potencia neta desarrollada de 320 MW.

8.27 Considere el ciclo del problema anterior pero incluyendo en el análisis que cada etapa de la turbina tiene un rendimiento isoentrópico del 82%. El rendimiento de la bomba se mantiene en el 100%.

8.28 La Fig. P.8.28 muestra un calentador de agua cerrado. Utilizando los datos de la figura, determine la temperatura, en °C, en la posición 6 y muestre cada estado sobre un diagrama *T-s* en el que se identifiquen adecuadamente las diferentes fases.

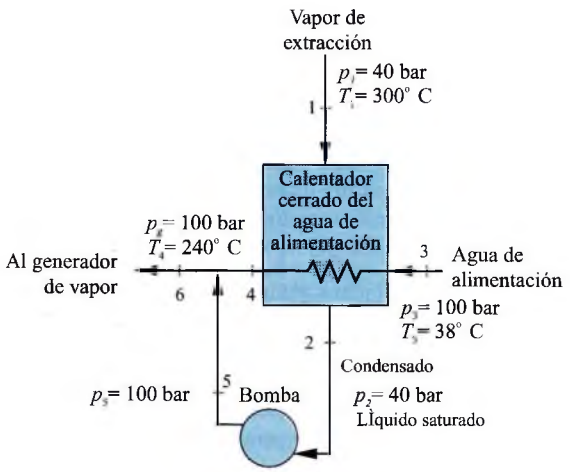


Figura P8.28

8.29 Considere un ciclo de potencia regenerativo con dos calentadores del agua de alimentación, uno cerrado y otro abierto. El vapor entra en la primera etapa de la turbina a 8 MPa y 480°C y se expande hasta 2 MPa. Parte del vapor se extrae a 2 MPa y va al calentador cerrado. El resto se expande a través de la segunda etapa de la turbina hasta 0,3 MPa, donde se extrae una cantidad de vapor que va al calentador abierto, que opera a 0,3 MPa. El vapor expandido a través de la tercera etapa de la turbina sale del condensador a una presión de 8 kPa. El agua de alimentación sale del calentador cerrado a 205°C y 8 MPa y el condensado sale como líquido saturado a 2 MPa, entonces se estrangula y va al calentador abierto. La salida del calentador abierto es líquido saturado a 0,3 MPa. La potencia neta producida por el ciclo es 100 MW. Si los procesos las turbinas y las bombas son isoentrópicos, determine:

(a) El rendimiento térmico.

(b) El flujo de masa de vapor que entra en la primera turbina, en kg/h.

8.30 Considere el ciclo del problema anterior e investigue el efecto sobre el comportamiento del ciclo si la presión de extracción más alta toma otros valores. Las condiciones de operación del intercambiador abierto son las del problema anterior. Considere que el condensado abandona el calentador cerrado como líquido saturado a la presión más alta de extracción. Asimismo, el agua de alimentación abandona el calentador a la presión de 8 MPa y a una temperatura igual a la de extracción a la presión de extracción. Represente gráficas adecuadas y discuta. Repita el problema, pero incluyendo en el análisis el hecho de que cada etapa de la turbina y cada bomba tienen un rendimiento isoentrópico del 80%.

8.31 Una central térmica opera con un ciclo regenerativo con dos calentadores del agua de alimentación. El vapor entra en la primera etapa de la turbina a 12 MPa y 520°C y se expande en tres etapas hasta la presión en el condensador de 6 kPa. Entre la primera y la segunda etapa, parte del vapor a 1 MPa se envía a un calentador cerrado del agua de alimentación. El condensado del calentador sale como líquido saturado y se bombea a la línea de agua de alimentación. El agua de alimentación deja el calentador cerrado a 12 MPa y 170°C. Entre la segunda y tercera etapa de la turbina se extrae vapor a 0,15 MPa y se introduce en un calentador abierto del agua de alimentación que opera a esa presión. Del calentador abierto sale líquido saturado a 1,5 bar. Para procesos isoentrópicos en las bombas y turbinas, determine para el ciclo

(a) El rendimiento térmico.

(b) El flujo másico en la primera etapa de la turbina, en kg/h, para una potencia neta desarrollada de 320 MW.

8.32 Considere el ciclo del problema 8.31, pero incluyendo en el análisis el hecho de que cada etapa de la turbina tiene un rendimiento isoentrópico del 82% y cada bomba tiene un rendimiento del 100%.

8.33 Modifique el ciclo de vapor del problema 8.29 incluyendo un recalentamiento a 20 bar. La porción de flujo que pasa a la segunda etapa de la turbina se calienta hasta 440°C, antes de que entre en esta segunda etapa. Halle el rendimiento térmico de este ciclo.

8.34 Considere el ciclo del problema 8.33 pero incluyendo en su análisis que cada etapa de la turbina tiene un rendimiento isoentrópico del 85% y cada bomba un rendimiento del 82%.

8.35 El vapor entra a 32 MPa y 600°C en la primera etapa de la turbina de un ciclo de potencia de vapor con recalentamiento y regeneración, y se expande hasta 8 MPa. Una parte del flujo másico a 8 MPa, se envía a un calentador cerrado del agua de alimentación, y el resto se lleva hasta una temperatura de 560°C antes de entrar en la segunda etapa de la turbina donde se expande hasta 1 MPa, desviándose otra parte del flujo a un segundo calentador cerrado a 1 MPa. El resto se expande a través de la tercera etapa de la turbina hasta 0,15 MPa, donde una parte de la corriente se lleva a un calentador abierto a 0,15 MPa y el resto se expande a través de la cuarta etapa de la turbina hasta la presión de condensación de 6 kPa. El vapor que condensa en cada calentador cerrado, sale del mismo como líquido saturado a la correspondiente presión. El condensado de cada calentador cerrado pasa al calentador siguiente de más baja presión mediante una válvula de estrangulación. El líquido saturado que sale del calentador abierto se comprime hasta la presión del generador. Para un funcionamiento isoentrópico en las etapas de la turbina y de las bombas:

(a) Realice el diagrama de flujos y numere los puntos principales.

(b) Determine el rendimiento térmico del ciclo.

(c) Calcule el flujo másico en la primera etapa de la turbina, en kg/h, para una potencia neta de 500 MW.

Otros aspectos de los ciclos de vapor

8.36 Un ciclo de potencia binario consta de dos ciclos Rankine ideales con cesio y agua como fluidos de trabajo. En el ciclo de cesio, el vapor saturado entra en la turbina a 6,8 atm y del condensador sale líquido saturado a 393°C. Las propiedades relevantes del cesio se dan en la tabla siguiente. El calor que cede el cesio se aprovecha en el ciclo de vapor de agua, produciéndose vapor a 153 atm. El vapor se recalienta entonces hasta 593°C mediante una fuente adicional de calor. El agua deja el condensador como líquido saturado a 0,07 atm. Para obtener una potencia neta de 7×10^8 kcal/h en el ciclo binario, determine:

(a) Los flujos másicos de cesio y agua, en kg/h.

(b) El flujo total de calor suministrado al ciclo, en kcal/h.

(c) El rendimiento térmico.

p	T	v_f	v_g	h_f	h_g	s_f	s_g
(atm)	(°C)		(dm^3/kg)		(kcal/kg)		(kcal/kg K)
0,02	393	0,571	$19{,}41 \times 10^3$	38,89	166,67	0,2105	0,4022
6,80	1204	0,619	$99{,}71 \times 10^3$	70,56	180,61	0,2451	0,3351

8.37 La Fig. P8.37 muestra un ciclo de potencia con recalentamiento y regeneración. El generador de vapor produce vapor a 6,9 MPa y 427°C. Parte de este vapor se expande en la primera etapa de la turbina hasta 0,69 MPa y el resto va directamente a un intercambiador de calor. El flujo que sale de la primera etapa de la turbina va a una cámara flash. De la cámara flash salen flujos separados de líquido saturado y vapor saturado a 0,69 MPa. El vapor se recalienta en el intercambiador de calor hasta 277°C antes de entrar en la segunda etapa de la turbina. El calentador abierto del agua de alimentación opera a 0,69 MPa y la presión del condensador es 6,9 kPa. Cada etapa de la turbina opera con un rendimiento isoentrópico del 88%. Para una potencia neta de 1465 MW determine:

(a) El flujo másico a través del generador de vapor, en kg/h.

(b) El rendimiento térmico.

(c) La transferencia de calor al agua de refrigeración a su paso por el condensador, en kcal/h.

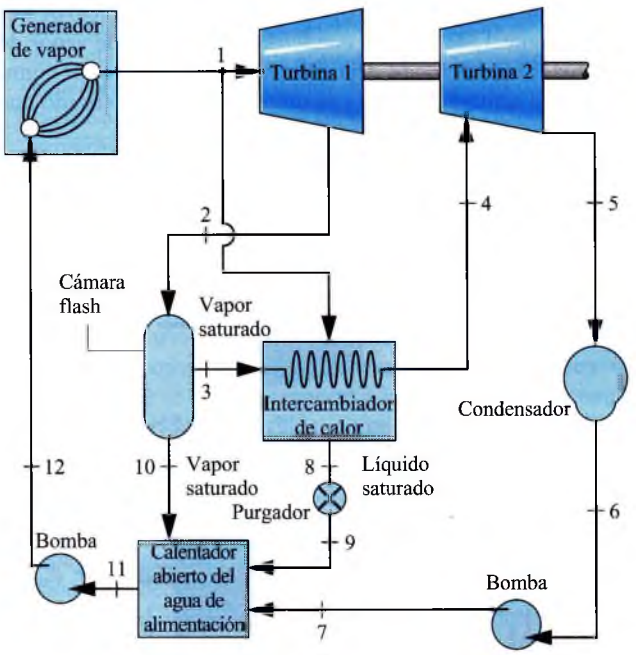


Figura P8.37

8.38 El agua es el fluido de trabajo en un ciclo de cogeneración que genera electricidad y proporciona calefacción a una urbanización. El vapor, a 2 MPa y 320°C y con un flujo másico de 0,82 kg/s se expande en una turbina de dos etapas. Entre las dos etapas se extrae una fracción del vapor de 0,141 a 0,15 MPa para proporcionar calefacción a un edificio, y el resto del vapor se expande en la segunda etapa hasta la presión del condensador de 0,06 bar. El condensado que retorna de la calefacción está a 0,1 MPa y 60°C, y se lleva al

condensador mediante una válvula, donde se junta con el flujo principal de agua de alimentación. Del condensador sale líquido saturado a 0,06 bar. Cada etapa de la turbina tiene un rendimiento isoentrópico del 80%, y el proceso de bombeo se puede considerar isoentrópico. Determine:

(a) El flujo de calor transferido al flujo másico que atraviesa el generador de vapor, en kJ/h.

(b) La potencia neta desarrollada por el ciclo en kJ/h.

(c) El flujo de calor transferido para calefacción del edificio, en kJ/h.

(d) El flujo de calor transferido al agua de refrigeración en el condensador, en kJ/h.

8.39 La Fig. P8.39 muestra el diagrama de un ciclo de cogeneración. El vapor de agua recalentado a 40 bar y 440°C, entra, con un flujo másico de 5 kg/s, en la turbina del ciclo de vapor de agua y se expande isoentrópicamente hasta 1,5 bar. La mitad del flujo de vapor se extrae a 1,5 bar y se utiliza para un proceso industrial. El resto del vapor va a un intercambiador de calor, que opera como caldera del ciclo de Refrigerante 134a y como condensador del ciclo de vapor de agua. El condensado deja el intercambiador de calor como líquido saturado a 1 bar y se mezcla con el condensado que retorna del proceso industrial a 60°C y 1 bar. A continuación, la mezcla se comprime isoentrópicamente hasta la presión del generador de vapor. El ciclo del Refrigerante 134a es un ciclo Rankine ideal en el cual el vapor entra en la turbina a 16 bar y 100°C, y sale del condensador como líquido saturado a 9 bar. Determine, en kW:

(a) El flujo de calor transferido al fluido de trabajo, a su paso por el generador de vapor de agua.

(b) La potencia neta del ciclo binario.

(c) El flujo de calor transferido al proceso industrial.

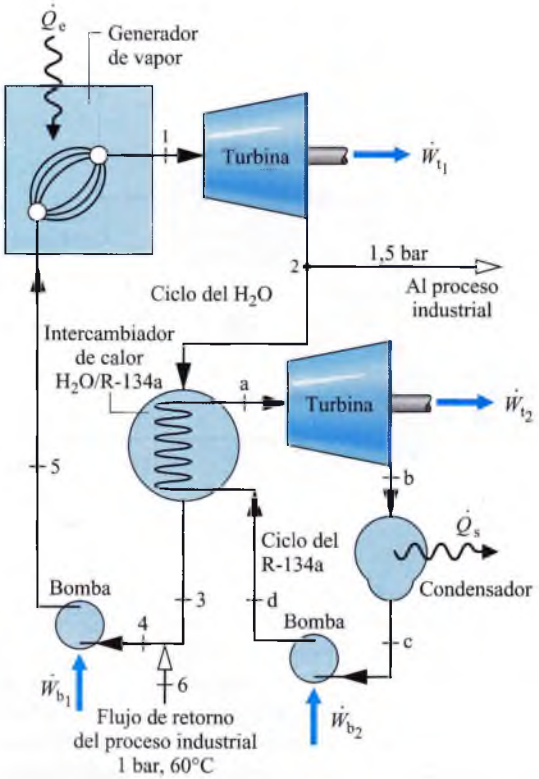


Figura P8.39

Análisis exergético en ciclos de vapor

8.40 El generador de vapor de una central térmica se puede considerar, para simplificar, que consta de un combustor en el que arden combustible y aire, para generar gases calientes, y de un intercambiador de calor donde el fluido de trabajo se vaporiza y recalienta, enfriándose los gases. Considérese un ciclo de vapor de agua en las condiciones del problema 8.13. Para los gases calientes se suponen las mismas propiedades que para el aire y en el intercambiador de calor los gases entran a 1200 K y salen a 500 K sin pérdida de presión. Determine para el intercambiador de calor:

(a) El flujo de exergía proporcionado por la corriente de gases calientes, en kW.

(b) El flujo de exergía absorbido por la corriente de agua, en kW.

(c) La destrucción de exergía, en kW.

(d) La eficiencia exergética dada por la Ec. 7.45

Tome $T_0 = 15°C$, $p_0 = 0{,}1$ MPa.

8.41 Realice el balance exergético del ciclo del problema 8.11. Determine, por unidad de masa de agua que atraviesa cada componente, la destrucción de exergía de

(a) la turbina,

(b) la bomba, y

(c) el condensador, en kJ/kg. Determine la relación entre la potencia neta del ciclo y el incremento de exergía que el fluido de trabajo sufre en el generador de vapor. Tome $T_0 = 15°C$, $p_0 = 0{,}1$ MPa.

8.42 Determine el flujo de exergía que entra, en MW, hacia el fluido de trabajo a su paso por el generador de vapor en el problema 8.35. Contabilice las salidas, pérdidas y destrucciones de esta exergía. Tome $T_0 = 15°C$, $p_0 = 1$ bar.

8.43 Considere el calentador cerrado de agua, la bomba, y el conducto asociado en el problema 8.28. Si el flujo másico de agua de alimentación hacia el generador de vapor en la posición 6 es de 600 kg/s, determine la destrucción de exergía para el volumen control que incluye

(a) el calentador de agua cerrado,

(b) la bomba,

(c) el lugar donde las corrientes 4 y 5 se mezclan para formar la corriente 6.

Tome $T_0 = 20°C$, $p_0 = 1$ bar.

Problemas de diseño y de final abierto

8.1D Una planta de potencia de 500 MW utiliza un ciclo de vapor de agua y tiene un generador de vapor que opera a 240 atm. La temperatura máxima del ciclo no puede ser mayor de 600°C, y la temperatura del agua de refrigeración es de 15°C. Desarróllese un diseño preliminar del ciclo, especificando qué recalentamiento y regeneración se incluye, y también, a qué presiones. Muestre un esquema de la configuración del ciclo propuesto y realícense los cálculos que justifiquen la configuración recomendada.

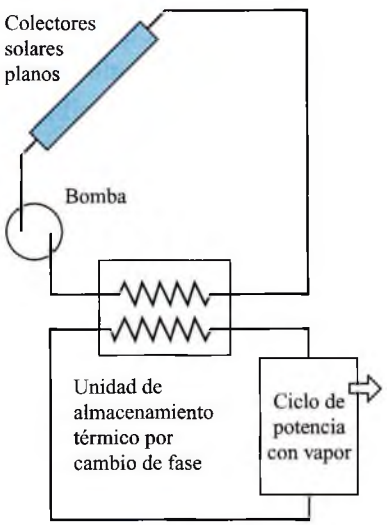


Figura P.8.2D

8.2D La Fig. P8.2D muestra una posible configuración para producir energía eléctrica a pequeña escala, utilizando *colectores solares planos* junto con una unidad de *almacenamiento* de energía térmica por *cambio de fase*. El almacenamiento de energía térmica permite que el ciclo desarrolle potencia independientemente de la absorción de energía solar. Para el R-134a como fluido de trabajo, especifique las temperaturas y presiones de operación para un ciclo con una potencia neta de 0,5 MW. Estímense el área del colector solar, la capacidad de la unidad de almacenamiento de energía, y el rendimiento térmico del ciclo recomendado. Justifique el diseño propuesto con los cálculos necesarios.

8.3D En el condensador de una gran central térmica circulan enormes cantidades de agua, que salen de 10 a 15°C por encima de la temperatura ambiente. ¿Cuáles pueden ser los posibles usos del agua de refrigeración del condensador? ¿Representa el agua templada un recurso significativo? ¿Qué problemas ambientales se asocian con el agua de refrigeración?

8.4D Las primeras centrales térmicas comerciales operaban con entrada a la turbina en torno a 12 bar y 200°C. Las plantas en actual desarrollo operan en torno a los 34 MPa, con temperaturas de entrada a la turbina de 650°C o mayores. Explica cómo se han modificado las calderas y turbinas a lo largo del tiempo para permitir un incremento tan significativo de temperatura y presión.

8.5D Los sistemas de *conversión de la energía térmica oceánica* (CETO) se han estudiado como vía para producir potencia utilizando el descenso de temperatura que tiene lugar cuando aumenta la profundidad en el océano. ¿Cuáles son las consideraciones más importantes en el diseño de sistemas CETO? Considere materiales, fluidos de trabajo, tipos de ciclos y aspectos económicos.

8.6D El *Nitinol* es una aleación paramagnética de níquel y titanio que se *deforma* cuando se enfría y *recupera* su forma al calentarse. Utilice esta característica del nitinol para diseñar un ciclo de potencia, que aproveche una corriente de gases calientes, a 50°C, como fuente de energía y ceda calor al ambiente a 20°C. Proporcione un esquema del ciclo. Estime el rendimiento térmico del ciclo.

8.7D Muchos hospitales, fábricas, colegios y barrios utilizan plantas de *cogeneración* para generar electricidad y proporcionar calefacción/refrigeración de distrito. Represente los componentes principales y la configuración de dichas plantas de cogeneración para un caso dado. Determine las cargas de calefacción y refrigeración proporcionadas por el sistema y la potencia eléctrica generada. Estime el ahorro de energía que se obtiene respecto a la utilización de sistemas que proporcionan individualmente cada una de las tres necesidades.

8.8D Una planta de cogeneración agrupa una planta de potencia y una *desalinizadora flash* de agua de mar. Especifique una configuración posible para dicha planta de cogeneración, que debe proporcionar aproximadamente 80 MW de electricidad, y estime la producción de agua dulce. Discuta los factores que afectan al funcionamiento del esquema propuesto.

8.9D Una forma de cubrir los *picos de demanda* consiste en emplear el exceso de producción de las plantas eléctricas durante las *horas valle* para producir hielo que se utilizará como foco a baja temperatura para la cesión de calor desde el condensador durante los periodos de pico de demanda. Evalúe críticamente esta propuesta para un mejor uso de las plantas termoeléctricas y escriba un informe con sus resultados.

8.10D Un *ciclo de potencia binario*, funciona con mercurio en el *ciclo superior* y con vapor de agua en el *ciclo a baja temperatura*. La caldera de mercurio opera a 9 atm, y el condensador del

ciclo de vapor de agua a 0,07 atm. La temperatura máxima del ciclo de vapor es 450°C. Estime las presiones del agua y del mercurio en el intercambiador de calor que conecta los ciclos, para maximizar el rendimiento térmico de una planta cuya potencia neta nominal es de 40 MW. Discuta las ventajas y desventajas de la utilización del mercurio como fluido de trabajo. ¿Qué otras sustancias podrían utilizarse como fluidos de trabajo en el primer ciclo?

INSTALACIONES DE PRODUCCIÓN DE POTENCIA MEDIANTE GAS

9

Introducción

Las instalaciones de potencia de vapor estudiadas en el Cap. 8 utilizan un fluido de trabajo que es alternativamente vaporizado y condensado. El ***objetivo*** de este capítulo es estudiar las instalaciones de potencia que utilizan un fluido de trabajo que siempre es gas. En este grupo se incluyen las turbinas de gas y los motores de combustión interna de encendido por chispa y encendido por compresión. En la primera parte del capítulo se consideran los motores de combustión interna. Las plantas de potencia con turbinas de gas se discuten en la segunda parte del capítulo, que concluye con un breve estudio del flujo compresible en toberas y difusores, que son componentes en turbinas de gas para propulsión aérea y en otros equipos de importancia práctica.

objetivo del capítulo

MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

Esta parte del capítulo trata de los motores de combustión *interna*. Aunque la mayoría de las turbinas son también motores de combustión interna, este nombre se aplica generalmente a los motores de combustión interna *alternativos* del tipo comúnmente usado en automóviles, camiones y autobuses. Estos sistemas difieren de las centrales térmicas consideradas hasta ahora porque los procesos ocurren dentro de un cilindro-pistón alternativo y no en una serie de componentes diferentes interconectados.

Los dos tipos principales de motores de combustión interna son el de ***encendido por chispa*** y el de ***encendido por compresión***. En un motor de encendido por chispa una mezcla de combustible y aire se enciende mediante una bujía. En un motor de encendido por compresión el aire se comprime a presión y temperatura tan altas que la combustión ocurre espontáneamente cuando se inyecta el combustible. Los motores de encendido por chispa tienen ventajas para aplicaciones que requieren potencias de hasta 225 kW (300 CV). Como los motores de encendido por chispa son menos pesados y tienen costes relativamente más bajos, resultan particularmente adecuados para su uso en automóviles. Los motores de encendido por compresión se prefieren normalmente para aplicaciones donde se requiere economía de combustible y potencia relativamente grande (camiones pesados y autobuses, locomotoras y navíos, unidades de potencia auxiliares). En rangos medios, se utilizan motores de encendido por chispa y de encendido por compresión.

encendido por chispa

encendido por compresión

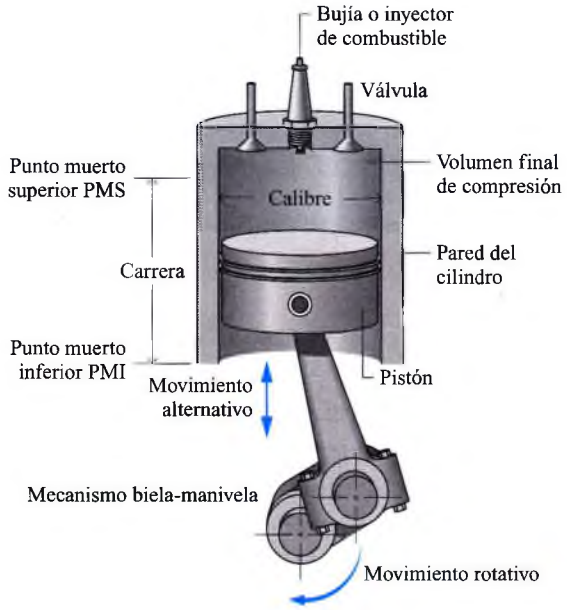


Figura 9.1 Nomenclatura para motores alternativos cilindro-pistón.

9.1 TERMINOLOGÍA DE MOTORES

La figura 9.1 representa un motor de combustión interna alternativo constituido por un pistón que se mueve dentro de un cilindro provisto de dos válvulas. El esquema está rotulado con algunos términos especiales. El *calibre* del cilindro es el diámetro. La *carrera* es la distancia que recorre el pistón en una dirección. Se dice que el pistón está en el *punto muerto superior* (PMS) cuando se ha desplazado hasta una posición en la que el volumen del cilindro es mínimo. Este volumen mínimo se conoce como *volumen final de compresión* o volumen de la cámara de combustión. Cuando el pistón se ha desplazado a la posición de máximo volumen del cilindro, está en el *punto muerto inferior* (PMI). El volumen desplazado por el pistón cuando se mueve desde el punto muerto superior hasta el punto muerto inferior se llama *cilindrada.* La ***relación de compresión*** *r* se define como el volumen en el punto muerto inferior dividido por el volumen en el punto muerto superior. El movimiento alternativo del pistón se convierte en movimiento rotativo mediante un mecanismo biela-manivela.

relación de compresión

En un motor de combustión interna de *cuatro tiempos* el pistón ejecuta cuatro carreras distintas dentro del cilindro por cada dos revoluciones del cigüeñal. La Fig. 9.2 nos da el diagrama presión-desplazamiento tal como puede observarse en un osciloscopio. Con la válvula de admisión abierta, el pistón realiza una *carrera de admisión* para aspirar una nueva carga de mezcla hacia el cilindro. Para motores de encendido por chispa la carga es una mezcla de combustible y aire, mientras que en motores de encendido por compresión la carga es sólo aire. A continuación, con ambas válvulas cerradas, el pistón realiza la *carrera de compresión,* aumentando la temperatura y presión de la carga. Esto exige que el pistón aporte un trabajo al contenido del cilindro. Entonces se inicia el proceso de combustión (ambas válvulas cerradas), de lo que resulta una mezcla de gases a alta presión y alta temperatura. La combustión se induce cerca del final de la carrera de compresión mediante la bujía en el caso de motores de encendido por chispa. En cambio, en motores de encendido por compresión, la combustión se inicia por inyección de combustible en el aire caliente

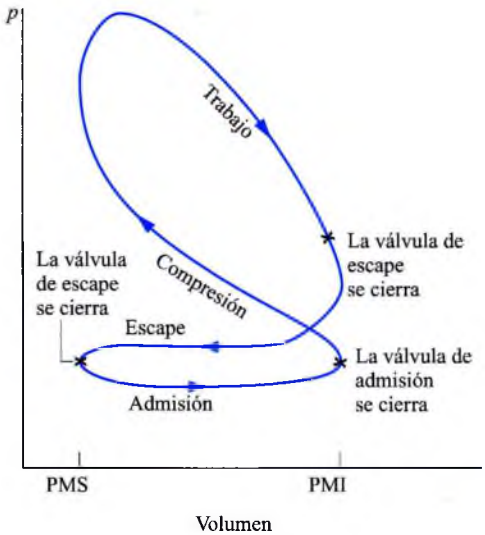


Figura 9.2 Diagrama p-V para un motor de combustión interna alternativa.

comprimido, empezando cerca del final de la carrera de compresión y continuando en la primera parte de la expansión. A la carrera de compresión le sigue una *carrera de trabajo*. En ella la mezcla de gases se expande y cede trabajo al pistón que vuelve al punto muerto inferior. El pistón ejecuta entonces la *carrera de escape* en la cual los gases de combustión son evacuados del cilindro al exterior a través de la válvula de escape. Los motores más pequeños operan con un ciclo de dos tiempos. En motores de dos tiempos, la admisión, compresión, expansión y escape se llevan a cabo en una revolución del cigüeñal. Aunque los motores de combustión interna experimentan un ciclo *mecánico*, el contenido del cilindro no ejecuta un ciclo *termodinámico*, pues la materia se introduce con una composición y se descarga después con una composición diferente.

Un parámetro utilizado para describir el comportamiento de un motor alternativo es la ***presión media efectiva*** o pme. La presión media efectiva es la presión teórica constante que, si actúa sobre el pistón durante la carrera de trabajo, produce el mismo trabajo *neto* que el desarrollado en un ciclo real. Esta presión es

$$\text{pme} = \frac{\text{trabajo neto para un ciclo}}{\text{cilindrada}} \tag{9.1}$$

presión media efectiva

Para dos motores con igual volumen desplazado, uno con mayor presión media efectiva debe producir un trabajo neto mayor y, si los motores trabajan a igual número de revoluciones, mayor potencia.

Análisis aire-estándar. El estudio detallado del comportamiento de un motor de combustión interna alternativo debe tener en cuenta muchos aspectos. Éstos deben incluir los procesos de combustión que ocurren en el cilindro y los efectos de las irreversibilidades asociadas con el rozamiento y con los gradientes de presión y temperatura. Deben tenerse en cuenta, también, el calor transferido entre los gases del cilindro y la pared del cilindro y el trabajo necesario para cargar el cilindro y para evacuar los productos de la combustión.

Debido a esta complejidad, el modelado preciso de los motores de combustión interna alternativos exige normalmente simulación por ordenador. Para realizar un análisis termodinámico *elemental* de motores de combustión interna es necesario hacer simplificaciones considerables. Un procedimiento es emplear un ***análisis aire-estándar*** con los siguientes supuestos: (1) El fluido de trabajo es una cantidad fija de aire considerado gas ideal. (2) Los procesos de combustión son reemplazados por la absorción de calor de una fuente externa. (3) No existen procesos de admisión y escape como en un motor real. El ciclo se completa con un proceso de cesión de calor a volumen constante mientras el pistón está en el punto muerto inferior. (4) Todos los procesos son internamente reversibles. Además, en un ***análisis aire-estándar frío*** el calor específico se considera constante y con un valor igual a su valor a temperatura ambiente. Con un análisis aire-estándar es innecesario tratar directamente las complejidades de los procesos de combustión y el cambio de composición durante la combustión. Sin embargo, un análisis completo requiere tener en cuenta dichas complejidades. Para una discusión de la combustión puede consultarse el Cap. 13.

análisis aire-estándar

análisis aire-estándar frío

Aunque un análisis aire-estándar simplifica considerablemente el estudio de los motores de combustión interna, los valores de la presión media efectiva y las temperaturas y presiones de operación calculados pueden diferir significativamente de los datos de motores reales. Por lo tanto, un análisis aire-estándar para examinar motores de combustión interna sólo sirve cualitativamente. Con todo, supone un acercamiento al comportamiento real.

Para completar esta parte del capítulo se estudian tres ciclos que suponen idealizaciones del ciclo aire-estándar: los ciclos Otto, Diesel y dual; que difieren solamente en la trayectoria del proceso de absorción de calor que reemplaza a la combustión en el ciclo real modelado.

9.2 EL CICLO OTTO DE AIRE-ESTÁNDAR

El ciclo Otto de aire-estándar es un ciclo ideal que supone que la absorción de calor ocurre instantáneamente mientras que el pistón está en el punto muerto superior. Los diagramas *p-v* y *T-s* del ***ciclo Otto*** aparecen representados en la Fig. 9.3. El ciclo consta de cuatro procesos internamente reversibles y en serie. El proceso 1-2 es una compresión isoentrópica del aire, cuando el pistón evoluciona desde el punto muerto inferior hasta el punto muerto superior. En el proceso 2-3 el aire absorbe calor a volumen constante, desde una fuente externa, mientras el pistón está en el punto muerto superior. Este proceso representa la ignición de la mezcla aire-combustible y la combustión rápida consiguiente. El proceso 3-4 es una expansión isoentrópica (carrera de trabajo). El ciclo se completa con el proceso 4-1 a volumen constante, en el cual el aire cede calor mientras el pistón está en el punto muerto inferior.

ciclo Otto

Análisis del ciclo. Como el ciclo Otto de aire-estándar está compuesto por procesos internamente reversibles, las áreas en los diagramas *T-s* y *p-v* de la Fig. 9.3 se interpretan como calor y trabajo, respectivamente. En el diagrama *T-s*, el área 2-3-a-b-2 representa el calor absorbido por unidad de masa y el área 1-4-a-b-1 es el calor cedido por unidad de masa. En el diagrama *p-v*, el área 1-2-a-b-1 representa el trabajo recibido por unidad de masa en el proceso de compresión y el área 3-4-b-a-3 es el trabajo realizado por la unidad de masa en el proceso de expansión. El área cerrada de cada figura se puede interpretar como el trabajo neto obtenido o, equivalentemente, como el calor neto intercambiado.

El ciclo Otto de aire-estándar consta de dos procesos en los que hay trabajo pero no transferencia de calor — procesos 1-2 y 3-4 — y dos procesos en los que hay calor transferido pero no trabajo — procesos 2-3 y 4-1. Las expresiones para estas energías transfe-

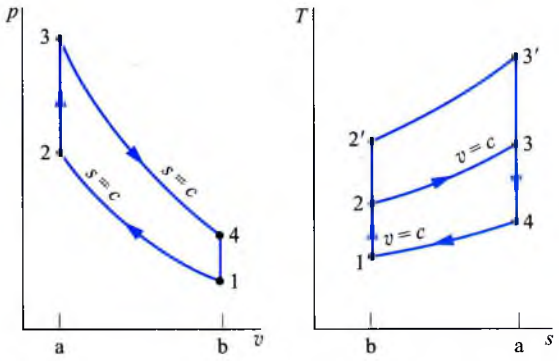


Figura 9.3 Diagramas *p-v* y *T-s* de un ciclo Otto de aire-estándar.

ridas se obtienen del balance de energía para sistemas cerrados, suponiendo despreciables las variaciones de energía cinética y potencial. Los resultados son:

$$\frac{W_{12}}{m} = u_2 - u_1, \qquad \frac{W_{34}}{m} = u_3 - u_4$$
$$\frac{Q_{23}}{m} = u_3 - u_2, \qquad \frac{Q_{41}}{m} = u_4 - u_1 \tag{9.2}$$

CRITERIO METODOLÓGICO

Es necesario hacer notar que las Ecs. 9.2 se han escrito apartándonos de nuestro habitual convenio de signos para el calor y el trabajo. Cuando se analizan estos ciclos es a menudo conveniente considerar todos los calores y trabajos como cantidades positivas. Entonces, W_{12}/m es un número positivo que representa el trabajo que *entra* durante la compresión y Q_{41}/m es un número positivo que representa el calor *cedido* en el proceso 4-1. El trabajo neto del ciclo se expresa como

$$\frac{W_{\text{ciclo}}}{m} = \frac{W_{34}}{m} - \frac{W_{12}}{m} = (u_3 - u_4) - (u_2 - u_1)$$

Alternativamente, el trabajo neto puede evaluarse como el calor neto intercambiado

$$\frac{W_{\text{ciclo}}}{m} = \frac{Q_{23}}{m} - \frac{Q_{41}}{m} = (u_3 - u_2) - (u_4 - u_1)$$

que, reordenada, adopta la misma forma que la expresión anterior para el trabajo neto.

El rendimiento térmico es el cociente entre el trabajo neto del ciclo y el calor absorbido

$$\eta = \frac{(u_3 - u_2) - (u_4 - u_1)}{u_3 - u_2} = 1 - \frac{u_4 - u_1}{u_3 - u_2} \tag{9.3}$$

Cuando se utilizan los datos tabulados del aire para analizar el ciclo Otto de aire-estándar, la energía interna específica necesaria en la Ec. 9.3 se obtiene de la Tabla A-22. Para los procesos isoentrópicos 1-2 y 3-4 se pueden aplicar las siguientes relaciones

$$v_{r2} = v_{r1}\frac{V_2}{V_1} = \frac{v_{r1}}{r} \tag{9.4}$$

$$v_{r4} = v_{r3}\frac{V_4}{V_3} = rv_{r3} \tag{9.5}$$

donde r representa la relación de compresión. Nótese que $V_3 = V_2$ y $V_4 = V_1$, $r = V_1/V_2 = V_4/V_3$. El parámetro v_r para el aire está tabulado en función de la temperatura en la Tabla A-22.

Cuando el ciclo Otto se analiza considerando aire-estándar frío, en lugar de las Ecs. 9.4 y 9.5 se pueden utilizar, respectivamente, las expresiones siguientes introducidas en la Sec. 6.7, para procesos isoentrópicos,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} = r^{k-1} \qquad (k \text{ constante}) \tag{9.6}$$

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{k-1} = \frac{1}{r^{k-1}} \qquad (k \text{ constante}) \tag{9.7}$$

donde k es la relación de calores específicos, $k = c_p/c_v$.

Efecto de la relación de compresión en el rendimiento. Refiriéndonos al diagrama T-s de la Fig. 9.3, se concluye que para el ciclo Otto el rendimiento térmico crece cuando la relación de compresión aumenta. Un aumento en la relación de compresión transforma el ciclo 1-2-3-4-1 en el 1-2′-3′-4-1. Dado que la temperatura media de absorción de calor es mayor en el segundo ciclo, y ambos tienen idéntica cesión de calor, el ciclo 1-2′-3′-4-1 debe tener mayor rendimiento térmico. El aumento del rendimiento térmico cuando crece la relación de compresión se manifiesta fácilmente con las siguientes expresiones desarrolladas para un sistema de aire-estándar frío. Para c_v constante, la Ec. 9.3 se transforma en

$$\eta = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_v(T_3 - T_2)}$$

que reordenada será

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}\left(\frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1}\right)$$

De las Ecs. 9.6 y 9.7 tenemos $T_4/T_1 = T_3/T_2$, entonces

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Finalmente, introduciendo la Ec. 9.6,

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{k-1}} \qquad (k \text{ constante}) \tag{9.8}$$

La Ec. 9.8 indica que para un ciclo Otto de aire-estándar frío el rendimiento térmico es una función de la relación de compresión solamente. Esta relación se representa en la Fig. 9.4 para $k = 1{,}4$.

La discusión precedente sugiere que, para motores de combustión interna, es ventajoso tener altas relaciones de compresión, y así es en realidad. La posibilidad de autoignición, o "picado", sin embargo, coloca un límite superior en la relación de compresión para motores de encendido por chispa. Después de que la bujía ha encendido una porción de la mezcla combustible-aire, la elevación de presión que acompaña a la combustión comprime el resto

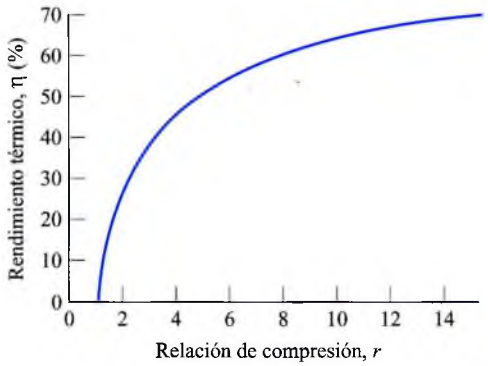


Figura 9.4 Rendimiento térmico del ciclo Otto de aire-estándar.

de la carga. La autoignición puede ocurrir si la temperatura de la mezcla no quemada es demasiado elevada antes de que sea alcanzada y consumida por el frente de llama. Puesto que durante la carrera de compresión la temperatura conseguida por la mezcla aire-combustible crece cuando aumenta la relación de compresión, la probabilidad de autoignición ocurre más frecuentemente cuando crece dicha relación de compresión. La autoignición provoca ondas de alta presión en el cilindro (manifestadas por un picado o golpeteo) que produce pérdidas de potencia, además de averías en el motor. Si se añade tetraetil-plomo a la formulación del combustible, su resistencia a la autoignición aumenta incluso a relaciones de compresión relativamente altas. Las gasolinas *sin plomo* son muy utilizadas hoy en día por razones medioambientales que exigen reducir la contaminación del aire. Esto limita las relaciones de compresión, en motores de encendido por chispa, a 9 aproximadamente. En motores de encendido por compresión se pueden alcanzar relaciones de compresión más altas ya que el aire se comprime aisladamente. Son típicas las relaciones de compresión en un rango de 12 a 20. En motores de encendido por compresión también se pueden utilizar combustibles menos refinados que tienen temperaturas de ignición más altas que los combustibles volátiles utilizados en motores de ignición por chispa.

En el ejemplo siguiente se muestra el análisis del ciclo Otto de aire-estándar. Los resultados se comparan con los correspondientes a un ciclo Otto de aire-éstándar frío.

Ejemplo 9.1

PROBLEMA ANÁLISIS DEL CICLO OTTO

La temperatura al principio del proceso de compresión en un ciclo Otto de aire-estándar, con una relación de compresión de 8, es 300 K, la presión es 1 atm, y el volumen del cilindro es 0,6 dm^3. La temperatura máxima durante el ciclo es 2000 K. Determínese **(a)** la temperatura y la presión al final de cada proceso del ciclo, **(b)** el rendimiento térmico, y **(c)** la presión media efectiva, en atm.

SOLUCIÓN

Conocido: Se ejecuta un ciclo Otto de aire-estándar con una relación de compresión dada y con las condiciones especificadas al principio de la carrera de compresión. Se conoce la temperatura máxima durante el ciclo.

Se debe hallar: La temperatura y presión al final de cada proceso, el rendimiento térmico y la presión media efectiva, en atm.

Datos conocidos y diagramas:

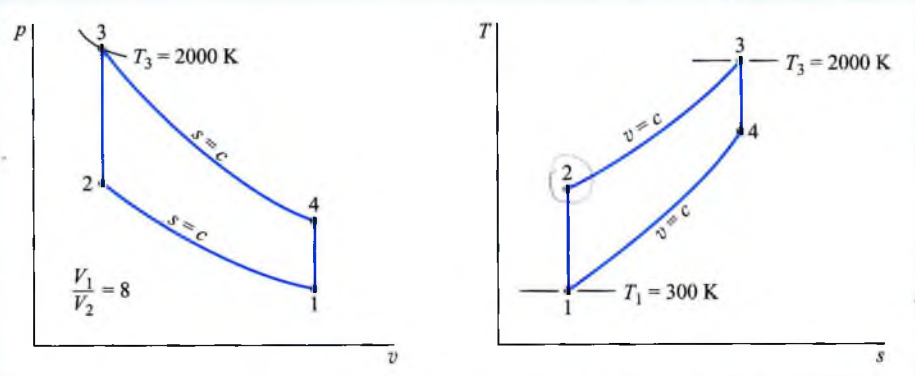


Figura E.9.1

Consideraciones e hipótesis:

1. El aire en el conjunto cilindro-pistón es un sistema cerrado.
2. Los procesos de compresión y expansión son adiabáticos.
3. Todos los procesos son internamente reversibles.
4. El aire se considera gas ideal.
5. Las energías cinética y potencial son despreciables.

Análisis:

(a) El análisis comienza determinando la temperatura, la presión y la energía interna específica en cada estado significativo del ciclo. A $T_1 = 300$ K, la Tabla A-22 da $u_1 = 214{,}07$ kJ/kg y $v_{r1} = 621{,}2$.

Para la compresión isoentrópica 1-2

$$v_{r2} = \frac{V_2}{V_1} v_{r1} = \frac{v_{r1}}{r} = \frac{621{,}2}{8} = 77{,}65$$

Interpolando con v_{r2} en la Tabla A-22, $T_2 = 673{,}1$ K y $u_2 = 491{,}23$ kJ/kg. Con la ecuación de los gases ideales

$$p_2 = p_1 \frac{T_2 V_1}{T_1 V_2} = (1 \text{ atm}) \left(\frac{673{,}1}{300} \right) 8 = 17{,}95 \text{ atm}$$

La presión en el estado 2 se puede evaluar alternativamente utilizando la relación isoentrópica, $p_2 = p_1 (p_{r2}/p_{r1})$.

Dado que el proceso 2-3 es a volumen constante, la ecuación de los gases ideales nos da

$$p_3 = p_2 \frac{T_3}{T_2} = (17{,}95 \text{ atm}) \left(\frac{1043{,}3 \text{ K}}{673{,}1 \text{ K}} \right) = 53{,}3 \text{ atm}$$

A $T_3 = 2000$ K, la Tabla A-22 da $u_3 = 1678{,}7$ kJ/kg y $v_{r3} = 2{,}776$.

Para el proceso de expansión isoentrópico 3-4

$$v_{r4} = v_{r3} \frac{V_4}{V_3} = v_{r3} \frac{V_1}{V_2} = 2{,}776\,(8) = 22{,}21$$

Interpolando en la Tabla A-22 con v_{r4}, $T_4 = 1043{,}3$ K, $u_4 = 796{,}21$ kJ/kg. La presión en el estado 4 se puede calcular utilizando la relación isoentrópica $p_4 = p_3 (p_{r4}/p_{r3})$ o la ecuación de los gases ideales aplicada a los estados 1 y 4. Con $V_4 = V_1$, la ecuación de los gases ideales da

$$p_4 = p_1 \frac{T_4}{T_1} = (1 \text{ atm}) \left(\frac{1043{,}3 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right) = 3{,}48 \text{ atm}$$

(b) El rendimiento térmico es

$$\eta = 1 - \frac{Q_{41}/m}{Q_{23}/m} = 1 - \frac{u_4 - u_1}{u_3 - u_2}$$
$$= 1 - \frac{796{,}21 - 214{,}07}{1678{,}7 - 491{,}23} = 0{,}51\ (51\,\%)$$

(c) Para calcular la presión media efectiva necesitamos el trabajo neto del ciclo. Es decir,

$$W_{\text{ciclo}} = m\,[(u_3 - u_4) - (u_2 - u_1)]$$

donde m es la masa de aire, que se determina por la ecuación de los gases ideales según:

$$m = \frac{p_1 V_1}{(\bar{R}/M)T_1}$$
$$= \frac{(10^5\ \text{N/m}^2)\,(0{,}6 \times 10^{-3}\ \text{m}^3)}{\left|\dfrac{8314}{28{,}97}\dfrac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right|(300\ \text{K})}$$
$$= 6{,}97 \times 10^{-4}\ \text{kg}$$

Sustituyendo los valores en la expresión para W_{ciclo}

$$W_{\text{ciclo}} = (6{,}97 \times 10^{-4}\ \text{kg})\,[(1678{,}7 - 796{,}21) - (491{,}23 - 214{,}07)]\ \text{kJ/kg} = 0{,}422\ \text{kJ}$$

El desplazamiento de volumen es $V_1 - V_2$. Entonces la presión media efectiva vendrá dada por

$$\text{pme} = \frac{W_{\text{ciclo}}}{V_1 - V_2} = \frac{W_{\text{ciclo}}}{V_1(1 - V_2/V_1)}$$
$$= \frac{0{,}422\ \text{kJ}}{0{,}6\ \text{dm}^3\left(1 - \dfrac{1}{8}\right)}\left|\frac{10^3\ \text{N}\cdot\text{m}}{\text{kJ}}\right|\left|\frac{10^3\ \text{dm}^3}{\text{m}^3}\right|\left|\frac{10^{-5}\ \text{atm}}{\text{N}\cdot\text{m}^2}\right|$$
$$= 8{,}03\ \text{atm}$$

1 Esta solución utiliza la Tabla A-22 para el aire, que cuantifica explícitamente las variaciones del calor específico con la temperatura. También se puede resolver considerándolo como un ciclo aire-estándar frío básico, en el cual se supone que los calores específicos son constantes. Esta solución se propone como ejercicio, pero los resultados se presentan en la siguiente tabla de comparación:

Parámetro	Análisis aire-estándar	Análisis aire-estándar frío $k = 1{,}4$
T_2	673,1 K	689,22 K
T_3	2000 K	2000 K
T_4	1043,3 K	870,55 K
η	0,51 (51%)	0,565 (56,5%)
pme	8,03 atm	7,05 atm

9.3 EL CICLO DIESEL DE AIRE-ESTÁNDAR

ciclo Diesel

El ciclo Diesel de aire-estándar es un ciclo ideal que supone que la absorción de calor ocurre durante un proceso a presión constante que empieza cuando el pistón está en el punto muerto superior. El ***ciclo Diesel,*** que se muestra en los diagramas *p-v* y *T-s* de la Fig. 9.5, consta de cuatro procesos internamente reversibles en serie. El primer proceso que va del estado 1 al estado 2 es el mismo que en el ciclo Otto: una compresión isoentrópica. Por el contrario, el calor no se transfiere al fluido de trabajo mediante un proceso a volumen constante como en el ciclo Otto. En el ciclo Diesel el calor se cede al fluido de trabajo mediante un proceso a *presión constante.* El proceso 2-3 también es la primera parte de la carrera de trabajo. La expansión isoentrópica desde el estado 3 al 4 es el resto de la carrera de trabajo. Como en el ciclo Otto, el ciclo se completa con el proceso a volumen constante 4-1 en el que el calor se cede desde el aire cuando el pistón está en el punto muerto inferior. Este proceso sustituye a la admisión y escape de los motores reales.

Dado que el ciclo Diesel de aire-estándar está compuesto por procesos internamente reversibles, las áreas en los diagramas *T-s* y *p-v* de la Fig. 9.5 representan calor y trabajo, respectivamente. En el diagrama *T-s,* el área 2-3-a-b-2 representa el calor absorbido por unidad de masa y el área 1-4-a-b-1 es el calor cedido por unidad de masa. En el diagrama *p-v*, el área 1-2-a-b-1 es el trabajo que entra por unidad de masa durante el proceso de compresión. El área 2-3-4-b-a-2 es el trabajo producido por unidad de masa cuando el pistón va desde el punto muerto superior al punto muerto inferior. El área encerrada en cada una de las dos figuras es el trabajo neto obtenido, que es igual al calor neto transferido.

Análisis del ciclo. En el ciclo Diesel el calor absorbido tiene lugar a presión constante. Por lo tanto, el proceso 2-3 incluye calor y trabajo. El trabajo viene dado por

$$\frac{W_{23}}{m} = \int_2^3 p\,dv = p_2(v_3 - v_2) \tag{9.9}$$

El calor absorbido en el proceso 2-3 se calcula aplicándole el balance de energía para sistemas cerrados:

$$m\,(u_3 - u_2) = Q_{23} - W_{23}$$

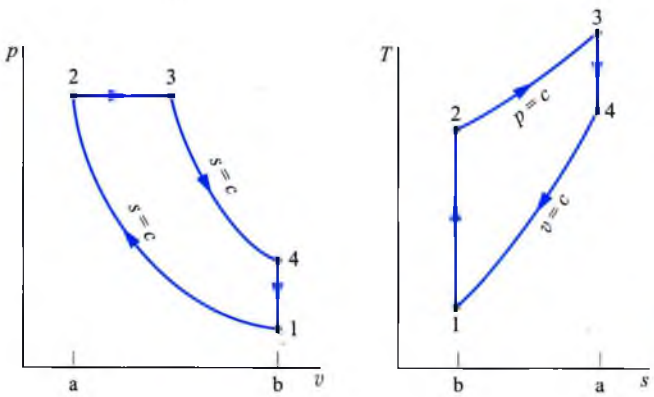


Figura 9.5 Diagramas *p-v* y *T-s* del ciclo Diesel de aire-estándar.

Introduciendo la Ec. 9.9 y despejando el calor transferido,

$$\frac{Q_{23}}{m} = (u_3 - u_2) + p(v_3 - v_2) = (u_3 + pv_3) - (u_2 + pv_2) \\ = (h_3 - h_2) \tag{9.10}$$

donde la entalpía específica se introduce para simplificar la expresión. Como en el ciclo Otto, el calor cedido en el proceso 4-1 está dado por

$$\frac{Q_{41}}{m} = u_4 - u_1$$

El rendimiento térmico es la relación entre el trabajo neto del ciclo y el calor absorbido

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}/m}{Q_{23}/m} = 1 - \frac{Q_{41}/m}{Q_{23}/m} = 1 - \frac{u_4 - u_1}{h_3 - h_2} \tag{9.11}$$

El rendimiento térmico del ciclo Diesel aumenta, como en el ciclo Otto, cuando crece la relación de compresión.

Evaluar el rendimiento térmico con la Ec. 9.1 exige conocer los valores de u_1, u_4, h_2 y h_3 o, alternativamente, la temperatura en cada uno de los estados principales del ciclo. Vamos a ver a continuación cómo se determinan estas temperaturas. Para una temperatura inicial dada, T_1 , con una relación de compresión r , la temperatura en el estado 2 se calcula utilizando la relación isoentrópica siguiente

$$v_{r2} = \frac{V_2}{V_1} v_{r1} = \frac{1}{r} v_{r1}$$

Para calcular T_3 se emplea la ecuación de estado de gas ideal que con $p_3 = p_2$ nos da

$$T_3 = \frac{V_3}{V_2} T_2 = r_c T_2$$

donde se ha introducido la relación $r_c = V_3/V_2$, llamada ***relación de combustión.*** *relación de combustión*

Dado que $V_4 = V_1$, la relación de volúmenes para el proceso isoentrópico 3-4 se expresa como

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_4}{V_2}\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}\frac{V_2}{V_3} = \frac{r}{r_c} \tag{9.12}$$

donde la relación de compresión r y la relación de combustión r_c se han introducido para simplificar.

Utilizando la Ec. 9.12 junto con v_{r3} y T_3, la temperatura T_4 se determina por interpolación, después de calcular v_{r4} mediante la relación isoentrópica siguiente

$$v_{r4} = \frac{V_4}{V_3} v_{r3} = \frac{r}{r_c} v_{r3}$$

En un *análisis aire-estándar frío*, la expresión apropiada para evaluar T_2 es

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} = r^{k-1} \qquad (k \text{ constante})$$

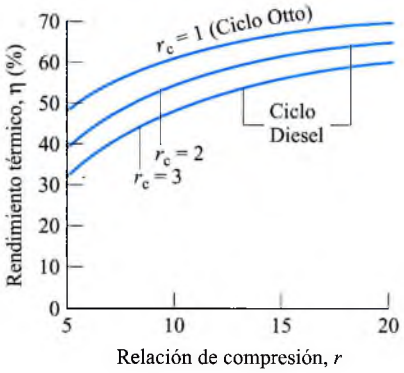


Figura 9.6 Rendimiento térmico del ciclo Diesel de aire-estándar frío con $k = 1{,}4$.

La temperatura T_4 se calcula de forma similar de

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{k-1} = \left(\frac{r_c}{r}\right)^{k-1} \qquad (k \text{ constante})$$

donde se ha utilizado la Ec. 9.12 para sustituir el cociente de volúmenes.

Efecto de la relación de combustión en el rendimiento. En el *análisis aire-estándar frío*, el rendimiento térmico de un ciclo Diesel puede expresarse como

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{k-1}}\left|\frac{r_c^k - 1}{k(r_c - 1)}\right| \qquad (k \text{ constante}) \qquad (9.13)$$

donde r es la relación de compresión y r_c es la relación de *combustión*. Su obtención se propone como ejercicio. Esta relación se muestra en la Fig. 9.6 para $k = 1{,}4$. La Ec. 9.13 para el ciclo Diesel difiere de la Ec. 9.8 para el ciclo Otto solamente por el término entre corchetes, que para $r_c > 1$ es mayor que uno. Entonces, cuando la relación de compresión es la misma, la eficiencia térmica del ciclo Diesel de aire-estándar frío debe ser menor que para un ciclo Otto de aire-estándar frío.

En el siguiente ejemplo se analiza un ciclo Diesel aire-estándar.

Ejemplo 9.2

PROBLEMA ANÁLISIS DEL CICLO DIESEL

Al comienzo del proceso de compresión de un ciclo Diesel de aire-estándar, que opera con una relación de compresión de 18, la temperatura es 300 K y la presión es 0,1 MPa. La relación de combustión del ciclo es 2. Determínese **(a)** la temperatura y presión al final de cada proceso del ciclo, **(b)** el rendimiento térmico, **(c)** la presión media efectiva, en MPa.

SOLUCIÓN

Conocido: El ciclo Diesel se ejecuta con condiciones dadas al principio de la carrera de compresión. La relación de compresión y la relación de combustión son conocidas.

Se debe hallar: La temperatura y presión al final de cada proceso, el rendimiento térmico y la presión media efectiva.

Datos conocidos y diagramas:

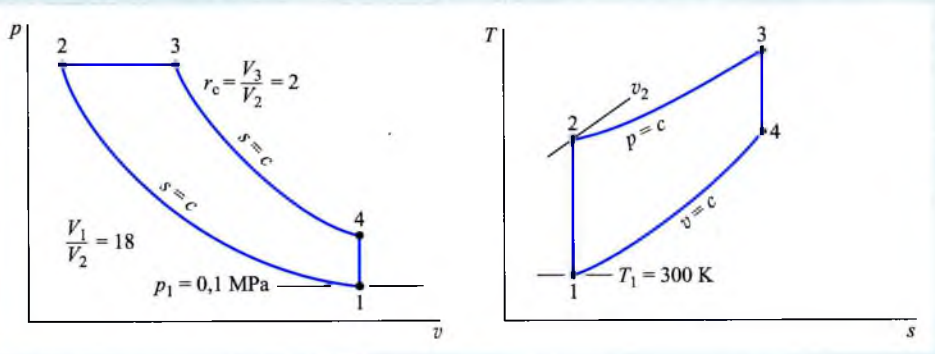


Figura E.9.2

Consideraciones e hipótesis:

1. El aire en el cilindro-pistón es un sistema cerrado.
2. La compresión y expansión son adiabáticas.
3. Todos los procesos son internamente reversibles.
4. El aire se supone gas ideal.
5. La energía cinética y potencial se consideran despreciables.

Análisis:

(a) El análisis comienza determinando las propiedades de cada uno de los puntos principales del ciclo. Con $T_1 = 300$ K, la Tabla A-22 da $u_1 = 214{,}07$ kJ/kg y $v_{r1} = 621{,}2$. Para la compresión isoentrópica 1-2

$$v_{r2} = \frac{V_2}{V_1} v_{r2} = \frac{v_{r1}}{r} = \frac{621{,}2}{18} = 34{,}51$$

Interpolando en la Tabla A-22, $T_2 = 898{,}3$ K y $h_2 = 930{,}98$ kJ/kg. Con la ecuación de estado de los gases ideales

$$p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{V_1}{V_2} = (0{,}1)\left(\frac{898{,}3}{300}\right)(18) = 5{,}39 \text{ MPa}$$

La presión en el estado 2 se calcula alternativamente utilizando la relación isoentrópica $p_2 = p_1 (p_{r2}/p_{r1})$.

Dado que el proceso 2-3 ocurre a presión constante, la ecuación de estado de los gases ideales nos da:

$$T_3 = \frac{V_3}{V_2} T_2$$

Introduciendo la relación de combustión, $r_c = V_3/V_2$,

$$T_3 = r_c T_2 = 2\ (898{,}3) = 1796{,}6 \text{ K}$$

De la Tabla A-22, $h_3 = 1999{,}1$ kJ/kg y $v_{r3} = 3{,}97$.

Para la expansión isoentrópica del proceso 3-4

$$v_{r4} = \frac{V_4}{V_3} v_{r3} = \frac{V_4}{V_2} \frac{V_2}{V_3} v_{r3}$$

Introduciendo $V_4 = V_1$, la relación de compresión r, y la relación de combustión r_c tendremos

$$v_{r4} = \frac{r}{r_c} v_{r3} = \frac{18}{2}(3{,}97) = 35{,}73$$

Interpolando en la Tabla A-22 con v_{r4}, $u_4 = 664{,}3$ kJ/kg y $T_4 = 887{,}7$ K. La presión del estado 4 se calcula utilizando la relación isoentrópica $p_4 = p_3\,(p_{r4}/p_{r3})$ o la ecuación de estado de los gases ideales aplicada entre los estados 1 y 4. Con $V_4 = V_1$, dicha ecuación de estado da

$$p_4 = p_1 \frac{T_4}{T_1} = (0{,}1\ \text{MPa})\left(\frac{887{,}7\ \text{K}}{300\ \text{K}}\right) = 0{,}3\ \text{MPa}$$

(b) Para el cálculo del rendimiento térmico

$$\eta = 1 - \frac{Q_{41}/m}{Q_{23}/m} = 1 - \frac{u_4 - u_1}{h_3 - h_2}$$
$$= 1 - \frac{664{,}3 - 214{,}07}{1999{,}1 - 930{,}98} = 0{,}578\ (57{,}8\%)$$

(c) La presión media efectiva se escribe en términos de volumen específico como

$$\text{pme} = \frac{W_{\text{ciclo}}/m}{v_1 - v_2} = \frac{W_{\text{ciclo}}/m}{v_1(1 - 1/r)}$$

El trabajo neto del ciclo es igual al calor neto intercambiado

$$\frac{W_{\text{ciclo}}}{m} = \frac{Q_{23}}{m} - \frac{Q_{41}}{m} = (h_3 - h_2) - (u_4 - u_1)$$
$$= (1999{,}1 - 930{,}98) - (664{,}3 - 214{,}07)$$
$$= 617{,}9\ \text{kJ/kg}$$

El volumen específico en el estado 1 es

$$v_1 = \frac{(\bar{R}/M)T_1}{p_1} = \frac{\left(\dfrac{8314}{28{,}97}\ \dfrac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)(300\ \text{K})}{10^5\ \text{N/m}^2} = 0{,}861\ \text{m}^3/\text{kg}$$

Sustituyendo valores

$$\text{pme} = \frac{617{,}9\ \text{kJ/kg}}{0{,}861(1 - 1/18)\ \text{m}^3/\text{kg}} \left|\frac{10^3\ \text{N}\cdot\text{m}}{\text{kJ}}\right| \left|\frac{\text{MPa}}{10^6\ \text{N/m}^2}\right|$$
$$= 0{,}76\ \text{MPa}$$

---

1 Esta solución utiliza las tablas de aire, que tienen en cuenta explícitamente la variación del calor específico con la temperatura. Nótese que la Ec. 9.13, que se basa en el supuesto de que el calor específico es *constante*, no se ha utilizado para determinar el rendimiento térmico. La solución de este ejemplo como ciclo de aire-estándar frío se propone como ejercicio.

9.4 EL CICLO DUAL DE AIRE-ESTÁNDAR

ciclo dual

El diagrama presión-volumen del motor de combustión interna real no se describe bien con los ciclos Otto y Diesel. El ciclo de aire-estándar que más se aproxima a las variaciones de presión reales es el ciclo dual *de aire-estándar*. El ***ciclo dual*** se muestra en la Fig. 9.7. Como en los ciclos Otto y Diesel, el proceso 1-2 es una compresión isoentrópica. El calor absorbido ocurre en dos etapas: el proceso 2-3 es una absorción de calor a volumen cons-

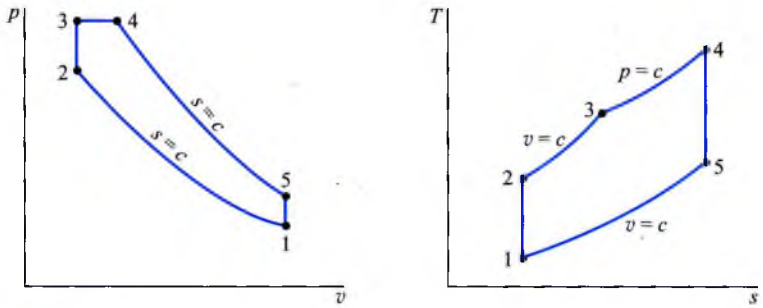


Figura 9.7 Diagramas *p-v* y *T-s* del ciclo dual de aire-estándar.

tante y el proceso 3-4 es una absorción de calor a presión constante. En el proceso 3-4 tiene lugar la primera parte de la carrera de trabajo. La expansión isoentrópica desde el estado 4 al estado 5 es el final de la carrera de trabajo. Como en los ciclos Otto y Diesel, el ciclo se completa con una cesión de calor a volumen constante, proceso 5-1. Las áreas en los diagramas *T-s* y *p-v* se interpretan como el calor y el trabajo, respectivamente, como en el caso de los ciclos Otto y Diesel.

Análisis del ciclo. Ya que el ciclo dual se compone del mismo tipo de procesos que los ciclos Otto y Diesel, se pueden escribir directamente las expresiones adecuadas para la transferencia de calor y trabajo desarrolladas antes. Así, durante el proceso de compresión isoentrópica 1-2 no hay transferencia de calor, y el trabajo consumido es

$$\frac{W_{12}}{m} = u_2 - u_1$$

Como para el proceso correspondiente del ciclo Otto, durante la absorción de calor a volumen constante, proceso 2-3, no hay trabajo, y el calor transferido es

$$\frac{Q_{23}}{m} = u_3 - u_2$$

El proceso de absorción de calor a presión constante, proceso 3-4, tiene las mismas transferencias de calor y trabajo que el proceso correspondiente del ciclo Diesel,

$$\frac{W_{34}}{m} = p(v_4 - v_3) \qquad \text{y} \qquad \frac{Q_{34}}{m} = h_4 - h_3$$

Durante la expansión isoentrópica, proceso 4-5, no hay transferencia de calor, y el trabajo producido es

$$\frac{W_{45}}{m} = u_4 - u_5$$

Finalmente, en el proceso 5-1 a volumen constante, que completa el ciclo, no se intercambia trabajo pero se cede calor

$$\frac{Q_{51}}{m} = u_5 - u_1$$

El rendimiento térmico es la relación entre el trabajo neto del ciclo y el calor *total* absorbido

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}/m}{(Q_{23}/m + Q_{34}/m)} = 1 - \frac{Q_{51}/m}{(Q_{23}/m + Q_{34}/m)} = \left(1 - \frac{(u_5 - u_1)}{(u_3 - u_2) + (h_4 - h_3)}\right) \tag{9.14}$$

El ejemplo siguiente proporciona una ilustración del análisis del ciclo dual de aire-estándard. Dicho análisis incluye muchas de las características encontradas en los ejemplos de ciclos Diesel y Otto estudiados anteriormente.

Ejemplo 9.3

PROBLEMA ANÁLISIS DEL CICLO DUAL

En un ciclo dual de aire estándar con una relación de compresión 18, al comenzar el proceso de compresión la temperatura es 300 K y la presión 0,1 MPa. La relación de presiones para el proceso de calentamiento a volumen constante es 1,5:1. La relación de volúmenes para el proceso de calentamiento a presión constante es 1,2:1. Determínese **(a)** el rendimiento térmico y **(b)** la presión media efectiva, en MPa.

SOLUCIÓN

Conocido: El ciclo dual de aire-estándar se realiza en un sistema cilindro-pistón. Se conocen las condiciones al comienzo de la compresión y se dan las relaciones de presión y volumen necesarias.

Se debe hallar: El rendimiento térmico y la presión media efectiva, en MPa.

Datos conocidos y diagramas:

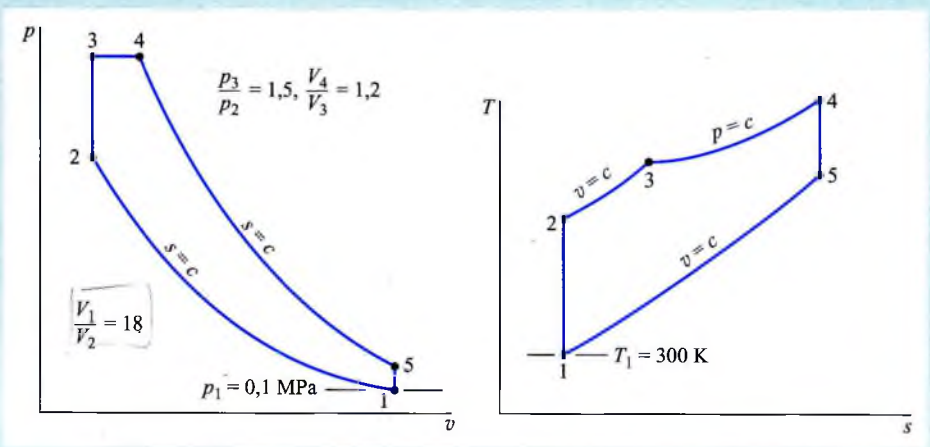


Figura E.9.3

Consideraciones e hipótesis:

1. El aire en el sistema cilindro-pistón es un sistema cerrado.
2. Los procesos de compresión y expansión son adiabáticos.
3. Todos los procesos son internamente reversibles.
4. El aire se supone gas ideal.
5. Las energías cinética y potencial se consideran despreciables.

Análisis: El análisis comienza determinando las propiedades de cada uno de los puntos principales del ciclo. Los estados 1 y 2 son los mismos que en el Ejemplo 9.2, siendo $u_1 = 214{,}07$ kJ/kg, $T_2 = 898{,}3$ K, $u_2 = 673{,}2$ kJ/kg. Como el proceso 2-3 ocurre a volumen constante, la ecuación de estado del gas ideal nos da

$$T_3 = \frac{p_3}{p_2} T_2 = (1{,}5)(898{,}3) = 1347{,}5 \text{ K}$$

Interpolando en la Tabla A-22, $h_3 = 1452{,}6$ kJ/kg y $u_3 = 1065{,}8$ kJ/kg.

Como el proceso 3-4 tiene lugar a presión constante, la ecuación de estado del gas ideal nos da

$$T_4 = \frac{V_4}{V_3} T_3 = (1{,}2)(1347{,}5) = 1617 \text{ K}$$

De la Tabla A-22, $h_4 = 1778{,}3$ kJ/kg y $v_{r4} = 5{,}609$.

El proceso 4-5 es una expansión isoentrópica, entonces

$$v_{r5} = v_{r4} \frac{V_5}{V_4}$$

La relación V_5/V_4, necesaria en esta ecuación, se puede calcular como

$$\frac{V_5}{V_4} = \frac{V_5}{V_3} \frac{V_3}{V_4}$$

Con $V_5 = V_1$, $V_2 = V_3$ y las relaciones de volumen dadas

$$\frac{V_5}{V_4} = \frac{V_1}{V_2} \frac{V_3}{V_4} = 18\left(\frac{1}{1{,}2}\right) = 15$$

Introduciendo este valor en la expresión anterior para v_{r5},

$$v_{r5} = (5{,}609)(15) = 84{,}135$$

Interpolando en la Tabla A-22, $u_5 = 475{,}96$ kJ/kg.

(a) El rendimiento térmico es

$$\eta = 1 - \frac{Q_{51}/m}{(Q_{23}/m + Q_{34}/m)} = 1 - \frac{(u_5 - u_1)}{(u_3 - u_2) + (h_4 - h_3)}$$

$$= \left(1 - \frac{(475{,}96 - 214{,}07)}{(1065{,}8 - 673{,}2) + (1778{,}3 - 1452{,}6)}\right)$$

$$= 0{,}635 \ (63{,}5\ \%)$$

(b) La presión media efectiva es

$$\text{pme} = \frac{W_{\text{ciclo}}/m}{v_1 - v_2} = \frac{W_{\text{ciclo}}/m}{v_1\left(1 - \frac{1}{r}\right)}$$

El trabajo neto del ciclo es igual al calor neto intercambiado, por lo que

$$\text{pme} = \frac{(u_3 - u_2) + (h_4 - h_3) - (u_5 - u_1)}{v_1(1 - 1/r)}$$

El volumen específico en el estado 1 calculado en el Ejemplo 9.2 es $v_1 = 0{,}861$ m^3/kg. Sustituyendo valores en la expresión anterior para la pme,

$$\text{pme} = \frac{[(1065{,}8 - 673{,}2) + (1778{,}3 - 1452{,}6) - (475{,}96 - 214{,}07)]\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)\left|\frac{10^3 \text{ N}\cdot\text{m}}{\text{kJ}}\right|\left|\frac{\text{MPa}}{10^6 (\text{N/m}^2)}\right|}{0{,}861(1 - 1/18)(\text{m}^3/\text{kg})}$$

$$= 0{,}56 \text{ MPa}$$

CENTRALES ELÉCTRICAS DE TURBINA DE GAS

Esta parte del capítulo estudia las centrales eléctricas con turbina de gas. Las centrales de turbinas de gas tienden a ser más ligeras y compactas que las centrales térmicas de vapor estudiadas en el Cap. 8. Las turbinas de gas se utilizan para generación de electricidad en equipos fijos. Además, la favorable relación potencia-peso de las turbinas de gas las hace adecuadas para aplicaciones de transporte (propulsión aérea, transporte marítimo y otros). Las turbinas de gas se utilizan también frecuentemente para generación de potencia en instalaciones fijas.

9.5 LAS CENTRALES DE TURBINA DE GAS

Las turbinas de gas pueden operar como sistemas abiertos o cerrados. El modo abierto mostrado en la Fig. 9.8a es el más común. Este es un sistema en el que el aire atmosférico entra continuamente al compresor donde se comprime hasta alta presión. El aire entra entonces en la cámara de combustión, o combustor, donde se mezcla con el combustible y se produce la combustión que da lugar a los productos de combustión a elevada temperatura. Los productos de combustión se expanden en la turbina y a continuación se descargan al ambiente. Parte de la potencia desarrollada en la turbina se utiliza en el compresor y la restante se utiliza para generar electricidad, para mover un vehículo o para otras aplicaciones. En el sistema representado en la Fig. 9.8*b*, el fluido de trabajo recibe su energía por transferencia de calor de una fuente externa, por ejemplo, de un reactor nuclear. El gas que sale de la turbina pasa por un intercambiador de calor, donde se enfría para volver a entrar en el compresor.

análisis aire-estándar

Una idealización, utilizada a veces en el estudio de centrales térmicas de turbina de gas de tipo abierto, es el ***análisis aire-estándar.*** En el análisis aire-estándar se realizan siempre dos suposiciones: (1) el fluido de trabajo es aire, que se comporta como gas ideal, y (2) la elevación de temperatura que debe conseguirse por la combustión interna se produce por

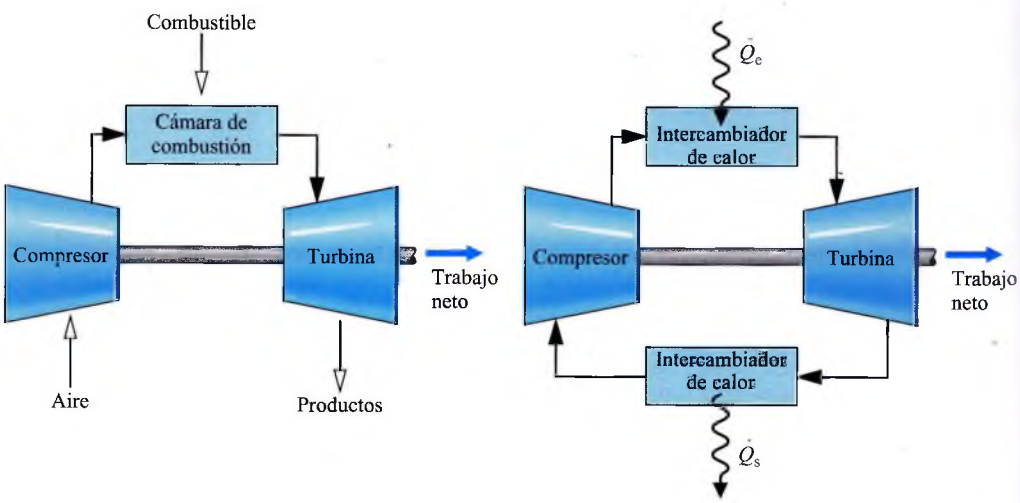


Figura 9.8 Turbina simple de gas. (*a*) Abierta a la atmósfera. (*b*) Cerrada.

una transferencia de calor de una fuente externa. Con un análisis aire-estándar evitamos las complejidades de los procesos de combustión, o los cambios de composición que tienen lugar durante la combustión. El análisis aire-estándar simplifica considerablemente el estudio de centrales térmicas con turbina de gas. Sin embargo, los valores numéricos calculados con estas simplificaciones solamente proporcionan indicaciones cualitativas sobre el rendimiento de estas centrales térmicas. Para estudiar las turbinas de gas sin las suposiciones anteriores hay que disponer de suficiente información acerca de la combustión y de los productos de la combustión (Cap.13). No obstante, el tratamiento que aquí se hace está basado, por sencillez, en un análisis aire-estándar.

9.6 EL CICLO BRAYTON DE AIRE-ESTÁNDAR

Un diagrama esquemático de la turbina de gas de aire-estándar se muestra en la Fig. 9.9. La dirección de las principales transferencias de energía se indican en el diagrama con flechas. De acuerdo con las hipótesis del análisis aire-estándar, la elevación de temperatura que debe conseguirse en el proceso de combustión se produce por transferencia de calor al fluido de trabajo desde una fuente externa y el fluido de trabajo se considera aire con un comportamiento de gas ideal. Con las idealizaciones de aire-estándar, el aire entra en el compresor en el estado 1 en condiciones ambientales y después vuelve al ambiente en el estado 4 con una temperatura mayor que la temperatura ambiente. Después de interaccionar con el ambiente, cada unidad de masa descargada podría alcanzar el mismo estado que el aire que entra en el compresor. Por ello se puede suponer que el aire pasa a través de los componentes de la turbina de gas como recorriendo un ciclo termodinámico. Una representación simplificada de los estados por los que pasa el aire en dicho ciclo, se consigue al suponer que los gases que salen de la turbina vuelven al compresor pasando a través de un intercambiador de calor donde se realiza la cesión de calor al ambiente. El ciclo que resulta con estas simplificaciones se llama ***ciclo Brayton*** de aire-estándar.

ciclo Brayton

9.6.1 CÁLCULO DE LAS PRINCIPALES TRANSFERENCIAS DE CALOR Y TRABAJO

Las siguientes expresiones para calcular las transferencias de calor y trabajo que ocurren en situación estacionaria se obtienen fácilmente aplicando los balances de masa y energía a cada

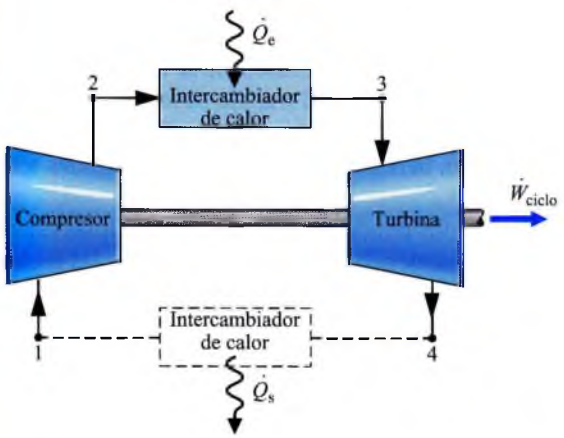


Figura 9.9 Ciclo de turbina de gas de aire-estándar.

volumen de control. Estas energías transferidas son positivas en el sentido de las flechas en la Fig. 9.9. Suponiendo que la turbina opera adiabáticamente y despreciando las variaciones de las energías cinética y potencial, el trabajo desarrollado por unidad de masa es

$$\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}} = h_3 - h_4 \tag{9.15}$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico. Con idéntica hipótesis, el trabajo en el compresor por unidad de masa es

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = h_2 - h_1 \tag{9.16}$$

El símbolo $\dot{W}_c$ representa el trabajo positivo que *entra* en el compresor. El calor absorbido en el ciclo por unidad de masa es

$$\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}} = h_3 - h_2 \tag{9.17}$$

El calor cedido por unidad de masa es

$$\frac{\dot{Q}_s}{\dot{m}} = h_4 - h_1 \tag{9.18}$$

donde $\dot{Q}_s$ es un valor positivo.

El rendimiento térmico del ciclo de la Fig. 9.9 es

$$\eta = \frac{\dot{W}_t/\dot{m} - \dot{W}_c/\dot{m}}{\dot{Q}_e/\dot{m}} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_2} \tag{9.19}$$

La relación de trabajos para el ciclo es

$$\text{rw} = \frac{\dot{W}_c/\dot{m}}{\dot{W}_t/\dot{m}} = \frac{h_2 - h_1}{h_3 - h_4} \tag{9.20}$$

Para la misma elevación de presión, el compresor de una turbina de gas exige mayor cantidad de trabajo por unidad de masa de fluido de trabajo que la bomba de una central térmica de vapor, porque el volumen específico del gas que atraviesa el compresor es mucho mayor que el del líquido que atraviesa la bomba (véase la discusión de la Ec. 6.53b en la Sec. 6.9). Así, se precisa una cantidad relativamente grande del trabajo desarrollado por la turbina para accionar el compresor. Valores típicos de la relación de trabajos en turbinas de gas varían desde el 40 al 80%. En comparación, la relación de trabajos de centrales térmicas con vapor es normalmente del 1 ó 2%.

Si se conocen las temperaturas de los estados numerados en el ciclo, las entalpías específicas necesarias en las ecuaciones anteriores se obtienen fácilmente a partir de las tablas de gas ideal para el aire, Tabla A-22. Alternativamente, se puede despreciar la variación del calor específico con la temperatura y, a costa de una menor exactitud, el calor específico se puede considerar constante. El análisis aire-estándar se conoce entonces como un *análisis aire-estándar frío*. Como se ilustró en la discusión anterior realizada para motores de combustión interna, la mayor ventaja de tomar el calor específico como constante es que

pueden obtenerse expresiones sencillas para calcular parámetros tales como el rendimiento térmico, y dichas expresiones se pueden utilizar para deducir indicaciones cualitativas sobre el rendimiento del ciclo sin utilizar datos tabulados.

Dado que las Ecs. 9.15 a 9.20 se han desarrollado a partir de los balances de masa y energía, son igualmente aplicables tanto si existen o no irreversibilidades. Aunque las irreversibilidades y pérdidas asociadas con alguno de los componentes de la planta de potencia tienen un efecto pronunciado sobre el comportamiento global, es instructivo considerar un ciclo idealizado en el que se supone que aquéllas no existen, ya que dicho ciclo establece un límite superior para el rendimiento del ciclo Brayton de aire-estándar. A continuación estudiaremos este ciclo.

9.6.2 EL CICLO BRAYTON IDEAL DE AIRE-ESTÁNDAR

Si se ignoran las irreversibilidades que ocurren cuando el aire circula a través de los componentes del ciclo Brayton, no habrá pérdidas de presión por rozamiento y el aire fluirá a presión constante a través de los intercambiadores de calor. Si se desprecian también las transferencias de calor al ambiente, los procesos a lo largo de la turbina y compresor serán isoentrópicos. Los diagramas *p-v* y *T-s* del ciclo ideal se muestran, considerando estas idealizaciones, en la Fig. 9.10.

Las áreas en los diagramas *T-s* y *p-v* de la Fig. 9.10 se interpretan, respectivamente, como calor y trabajo por unidad de masa que fluye. En el diagrama *T-s,* el área 2-3-a-b-2 es el calor absorbido por unidad de masa y el área 1-4-a-b-1 es el calor cedido por unidad de masa. En el diagrama *p-v,* el área 1-2-a-b-1 es el trabajo que entra en el compresor por unidad de masa y el área 3-4-b-a-3 es el trabajo producido en la turbina por unidad de masa (Sec. 6.9). El área encerrada en cada figura se interpreta como el trabajo neto obtenido o, equivalentemente, el calor neto intercambiado.

Cuando se utilizan los datos de las tablas del aire para realizar el análisis del ciclo Brayton ideal, para los procesos isoentrópicos 1-2 y 3-4 se aplican las siguientes relaciones, introducidas en la Sec. 6.7,

$$p_{r2} = p_{r1}\frac{p_2}{p_1} \tag{9.21}$$

$$p_{r4} = p_{r3}\frac{p_4}{p_3} = p_{r3}\frac{p_1}{p_2} \tag{9.22}$$

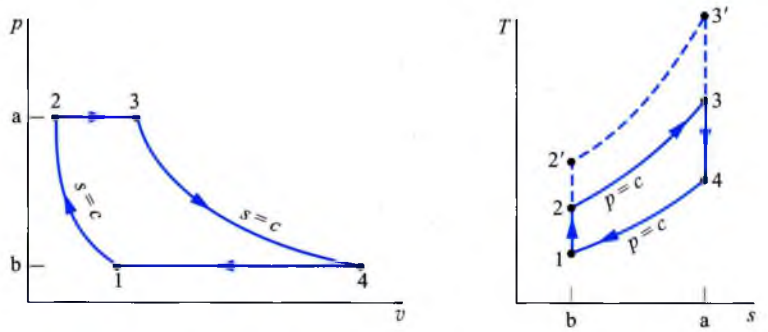


Figura 9.10 Ciclo Brayton ideal de aire-estándar.

Se recuerda que p_r se ha tabulado frente a la temperatura en la Tabla A-22. Si el aire fluye en los intercambiadores de calor a presión constante, entonces $p_4/p_3 = p_1/p_2$. Esta relación se ha utilizado para escribir la Ec. 9.22.

Cuando se adopta un análisis aire-estándar frío para el ciclo Brayton ideal, el calor específico se supone constante. Las Ecs. 9.21 y 9.22 se reemplazan, respectivamente, por las siguientes expresiones, introducidas en la Sec. 6.7,

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(k-1)/k} \tag{9.23}$$

$$T_4 = T_3\left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{(k-1)/k} = T_3\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(k-1)/k} \tag{9.24}$$

donde k es la razón de calores específicos, $k = c_p/c_v$.

En el siguiente ejemplo, se analiza un ciclo Brayton ideal de aire-estándar y se comparan los resultados con los obtenidos en un ciclo de aire-estándar frío.

Ejemplo 9.4

PROBLEMA ANÁLISIS DEL CICLO IDEAL BRAYTON

En el compresor de un ciclo Brayton de aire-estándar entra aire a 100 kPa y 300 K con un flujo volumétrico de 5 m^3/s. La relación de compresión en el compresor es 10. La temperatura de entrada en la turbina es 1400 K. Determínese **(a)** el rendimiento térmico del ciclo, **(b)** la relación de trabajos, **(c)** la potencia *neta* desarrollada, en kW.

SOLUCIÓN

Conocido: Un ciclo Brayton ideal de aire-estándar opera con unas condiciones conocidas de entrada al compresor y temperatura de entrada a la turbina y con una relación de compresión conocida.

Se debe hallar: El rendimiento térmico, la relación de trabajos y la potencia *neta* desarrollada, en kW.

Datos conocidos y diagramas:

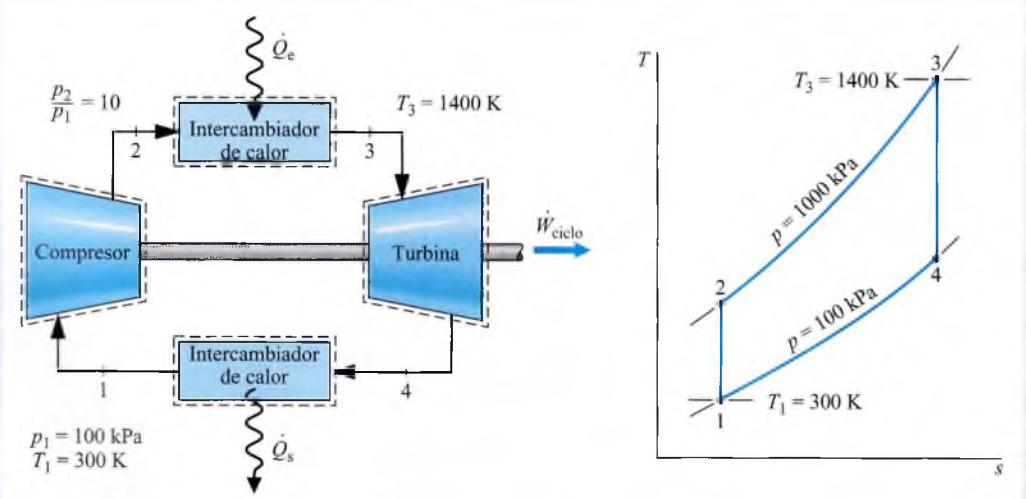


Figura E.9.4

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente se analiza como un volumen de control en situación estacionaria. Los volúmenes de control se muestran en la figura definidos por líneas de puntos.
2. Los procesos en la turbina y compresor son isoentrópicos.
3. No existen caídas de presión en los flujos que atraviesan los intercambiadores.
4. Se pueden despreciar las energías cinética y potencial.
5. El fluido de trabajo es aire considerado como un gas ideal.

Análisis: El análisis comienza determinando la entalpía específica de cada punto numerado en el ciclo. En el estado 1, la temperatura es 300 K. De la Tabla A-22, $h_1 = 300{,}19$ kJ/kg y $p_{r1} = 1{,}386$.

Dado que el compresor es isoentrópico, se pueden utilizar las siguientes relaciones para determinar h_2

$$p_{r2} = \frac{p_2}{p_1} p_{r1} = (10)(1{,}386) = 13{,}86$$

Entonces, por interpolación en la Tabla A-22, $h_2 = 579{,}9$ kJ/kg.

La temperatura en el estado 3 se da como $T_3 = 1400$ K. Con esta temperatura, la entalpía específica en el estado 3, Tabla A-22, es $h_3 = 1515{,}4$ kJ/kg. A su vez, $p_{r3} = 450{,}5$.

La entalpía específica del estado 4 se calcula utilizando la relación isoentrópica

$$p_{r4} = p_{r3} \frac{p_4}{p_3} = (450{,}5)(1/10) = 45{,}05$$

Interpolando en la Tabla A-22, $h_4 = 808{,}5$ kJ/kg.

(a) El rendimiento térmico es

$$\eta = \frac{(\dot{W}_t/\dot{m}) - (\dot{W}_c/\dot{m})}{\dot{Q}_e/\dot{m}} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_2} = \frac{(1515{,}4 - 808{,}5) - (579{,}9 - 300{,}19)}{1515{,}4 - 579{,}9}$$

$$= \frac{706{,}9 - 279{,}7}{935{,}5} = 0{,}457\,(45{,}7\%)$$

(b) La relación de trabajos es

$$\text{rw} = \frac{\dot{W}_c/\dot{m}}{\dot{W}_t/\dot{m}} = \frac{h_2 - h_1}{h_3 - h_4} = \frac{279{,}7}{706{,}6} = 0{,}396\,(39{,}6\%)$$

(c) La potencia neta desarrollada es

$$\dot{W}_{\text{ciclo}} = \dot{m}[(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)]$$

Para evaluar la potencia neta se necesita el flujo másico $\dot{m}$, que se determina a partir del flujo volumétrico y el volumen específico a la entrada del compresor como sigue

$$\dot{m} = \frac{(\text{AC})_1}{v_1}$$

Como $v_1 = (\bar{R}/M)T_1/p_1$, se obtiene

$$\dot{m} = \frac{(\text{AC})_1 p_1}{(\bar{R}/M)T_1} = \frac{(5\ \text{m}^3/s)(100 \times 10^3\ \text{N/m}^2)}{\left|\frac{8314}{28{,}97}\frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right|(300\ \text{K})}$$

$$= 5{,}807\ \text{kg/s}$$

Finalmente,

$$\dot{W}_{\text{ciclo}} = (5{,}807\ \text{kg/s})\,(706{,}9 - 279{,}7)\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{1\ \text{kW}}{1\ \text{kJ/s}}\right) = 2481\ \text{kW}$$

1 En esta solución se utilizan las tablas de gas ideal para el aire. Se puede desarrollar otra solución utilizando el ciclo de aire-estándar frío básico, en el que se supone que el calor específico es constante. Los detalles se proponen como ejercicio, pero los resultados se presentan en la tabla siguiente para comparación:

Parámetro	Análisis aire-estándar	Análisis aire-estándar frío $k = 1{,}4$
T_2	574,1 K	579,2 K
T_4	787,7 K	725,1 K
η	0,457	0,482
rw	0,396	0,414
$\dot{W}_{\text{ciclo}}$	2481 kW	2308 kW

2 El valor de la relación de trabajos en este caso de turbina de gas es significativamente mayor que la relación de trabajos del ciclo de vapor básico del Ejemplo 8.1.

Efecto de la relación de presiones en el rendimiento. El estudio del ciclo Brayton ideal proporciona conclusiones que son cualitativamente correctas para turbinas de gas reales. La primera de estas conclusiones es que el rendimiento térmico crece cuando aumenta la relación de presiones en el compresor. Respecto al diagrama *T-s* de la Fig. 9.10, un aumento en la relación de presiones cambia el ciclo de 1-2-3-4-1 a 1-2′-3′-4-1. Dado que la temperatura media de absorción de calor es mayor en el último ciclo y ambos ciclos tienen el mismo proceso de cesión de calor, el ciclo 1-2′-3′-4-1 debe tener mayor rendimiento térmico.

El aumento en el rendimiento térmico, cuando crece la relación de presiones en el compresor, se evidencia fácilmente en los desarrollos siguientes, en los que el calor específico c_p, y por tanto k, se consideran constantes. Para c_p constante la Ec. 9.19 da

$$\eta = \frac{c_p(T_3 - T_4) - c_p(T_2 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

O, de otra forma,

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}\left(\frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1}\right)$$

De las Ecs. 9.23 y 9.24 anteriores, $T_4/T_1 = T_3/T_2$, entonces

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Finalmente, introduciendo la Ec. 9.23,

$$\eta = 1 - \frac{1}{(p_2/p_1)^{(k-1)/k}} \qquad (k \text{ constante}) \tag{9.25}$$

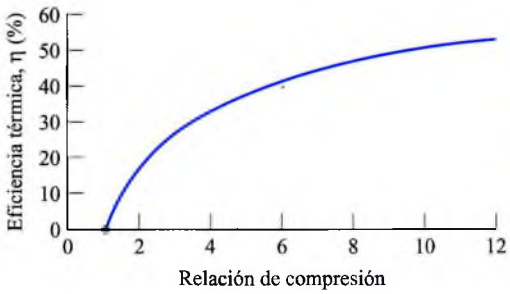


Figura 9.11 Rendimiento térmico en función de la relación de compresión del compresor para el ciclo Brayton ideal de aire-estándar frío, $k = 1{,}4$.

Observando la Ec. 9.25 se aprecia que en el ciclo Brayton ideal de aire-estándar, el rendimiento térmico es función de la relación de presiones en el compresor. Esta relación se muestra en la Fig. 9.11 para $k = 1{,}4$.

Hay un límite alrededor de 1700 K, impuesto por razones metalúrgicas, para la temperatura de entrada en la turbina. Es instructivo analizar el efecto que la relación de presiones en el compresor tiene en el rendimiento térmico cuando la temperatura de entrada tiene el valor máximo. En la Fig. 9.12 aparecen los diagramas *T*-*s* de dos ciclos Brayton ideales, con la misma temperatura de entrada en la turbina pero diferentes relaciones de compresión en el compresor. El ciclo A tiene mayor relación de compresión que el ciclo B y por tanto mayor rendimiento térmico. Sin embargo, el ciclo B tiene mayor área que supone un mayor trabajo neto desarrollado por unidad de masa de fluido. Consecuentemente, para que el ciclo A desarrolle la misma *potencia* neta que el ciclo B, necesita procesar un flujo másico mayor, y por tanto requiere una instalación mayor. Estas consideraciones son importantes en turbinas de gas para vehículos, donde el peso debe mantenerse bajo. Para tales aplicaciones es deseable operar con relaciones de compresión en el compresor que proporcionen más trabajo por unidad de masa y no con las que se consigue mayor rendimiento térmico.

El Ejemplo 9.5 proporciona una ilustración de cómo determinar la relación de presiones para el máximo trabajo neto por unidad de masa en un ciclo Brayton de aire-estándar frío.

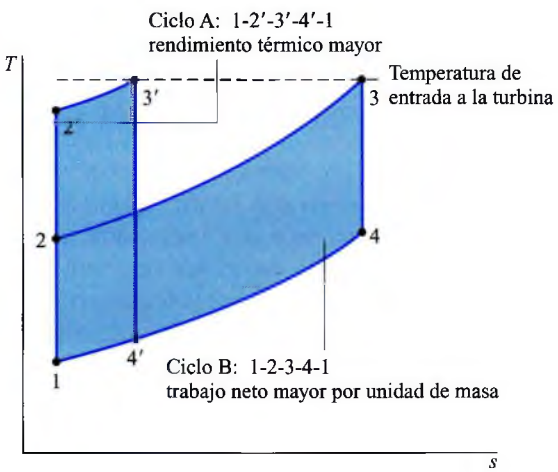


Figura 9.12 Ciclo Brayton ideal con distintas relaciones de presión y la misma temperatura de entrada a la turbina.

Ejemplo 9.5

PROBLEMA RELACIÓN DE COMPRESIÓN PARA MÁXIMO TRABAJO NETO

Determínese la relación de compresión en el compresor de un ciclo Brayton para que el trabajo neto por unidad de masa sea máximo, si se conocen el estado de entrada al compresor y la temperatura de entrada a la turbina. Utilícese el análisis aire-estándar frío despreciando el efecto de las energías cinética y potencial. Discútase.

SOLUCIÓN

Conocido: Un ciclo Brayton ideal opera con datos de entrada al compresor y temperatura de entrada a la turbina conocidos.

Se debe hallar: La relación de compresión en el compresor para que el trabajo neto por unidad de masa sea máximo. Discútase el resultado.

Datos conocidos y diagramas:

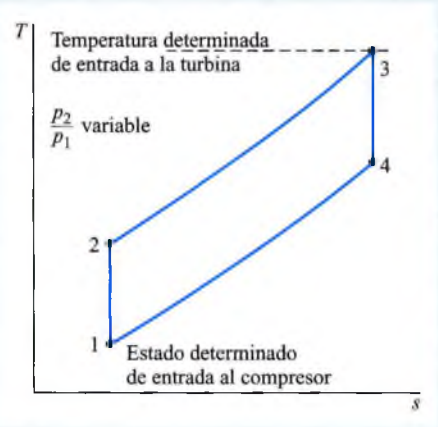


Figura E.9.5

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente se analiza como un volumen de control en estado estacionario.
2. Los procesos de la turbina y compresor son isoentrópicos.
3. No hay pérdida de presión en los flujos que atraviesan los intercambiadores de calor.
4. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.
5. El fluido de trabajo es aire y se considera gas ideal.
6. El calor específico c_p y la razón de calores específicos, k, son constantes.

Análisis: El trabajo neto por unidad de masa es

$$\frac{\dot{W}_{\text{ciclo}}}{\dot{m}} = (h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)$$

Como c_p es constante (consideración 6)

$$\frac{\dot{W}_{\text{ciclo}}}{\dot{m}} = c_p\,[(T_3 - T_4) - (T_2 - T_1)]$$

O, reordenando

$$\frac{\dot{W}_{\text{ciclo}}}{\dot{m}} = c_p T_1 \left(\frac{T_3}{T_1} - \frac{T_4}{T_3}\frac{T_3}{T_1} - \frac{T_2}{T_1} + 1 \right)$$

Sustituyendo las relaciones de temperaturas T_2/T_1 y T_4/T_3 que aparecen en las Ecs. 9.23 y 9.24, respectivamente, tendremos

$$\frac{\dot{W}_{\text{ciclo}}}{\dot{m}} = c_p T_1 \left[\frac{T_3}{T_1} - \frac{T_3}{T_1}\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(k-1)/k} - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(k-1)/k} + 1 \right]$$

De esta expresión se concluye que para valores constantes de T_1, T_3 y c_p el valor del trabajo neto por unidad de masa varía con la relación p_2/p_1 solamente.

Para determinar la relación de compresión que maximiza el trabajo neto por unidad de masa, primero se realiza la derivada

$$\frac{\partial(\dot{W}_{\text{ciclo}}/\dot{m})}{\partial(p_2/p_1)} = \frac{\partial}{\partial(p_2/p_1)} \left\{ c_p T_1 \left[\frac{T_3}{T_1} - \frac{T_3}{T_1}\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(k-1)/k} - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(k-1)/k} + 1 \right] \right\}$$

$$= c_p T_1 \left(\frac{k-1}{k}\right) \left\{ \left(\frac{T_3}{T_1}\right)\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{-1/k}\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^2 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-1/k} \right\}$$

$$= c_p T_1 \left(\frac{k-1}{k}\right) \left\{ \left(\frac{T_3}{T_1}\right)\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(2k-1)/k} - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-1/k} \right\}$$

Cuando la derivada parcial se iguala a cero se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\frac{k}{[2(k-1)]}}$$

Analizando el signo de la segunda derivada, se verifica que el trabajo neto es máximo cuando se satisface esta relación.

En turbinas de gas utilizadas en el transporte interesa que el equipo sea pequeño. Por tanto, conviene que la turbina de gas trabaje con valores de la relación de compresión próximos al que maximiza el trabajo neto por unidad de masa. Este ejemplo proporciona una ilustración elemental de cómo determinar la relación de compresión que da trabajo neto máximo por unidad de masa con una temperatura de entrada a la turbina prefijada

9.6.3 IRREVERSIBILIDADES Y PÉRDIDAS EN LA TURBINA DE GAS

Los principales estados del ciclo cerrado simple aire-estándar de una turbina de gas se representan de forma más realista según la Fig. 9.13*a*. Debido a las irreversibilidades dentro del compresor y la turbina, el fluido de trabajo experimenta aumentos de entropía específica en estos componentes. A causa de las irreversibilidades hay también caídas de presión cuando el fluido de trabajo atraviesa los intercambiadores de calor (o la cámara de combustión de un ciclo abierto de turbina de gas). Sin embargo, dado que las caídas de presión por rozamiento son fuentes de irreversibilidad menos significativas, las ignoraremos en los siguientes análisis y para simplificar consideraremos que el flujo de masa a través de los intercambiadores de calor es a presión constante. Esto se ilustra en la Fig. 9.13*b*. La transferencia de calor entre los componentes de la central térmica y el ambiente supone

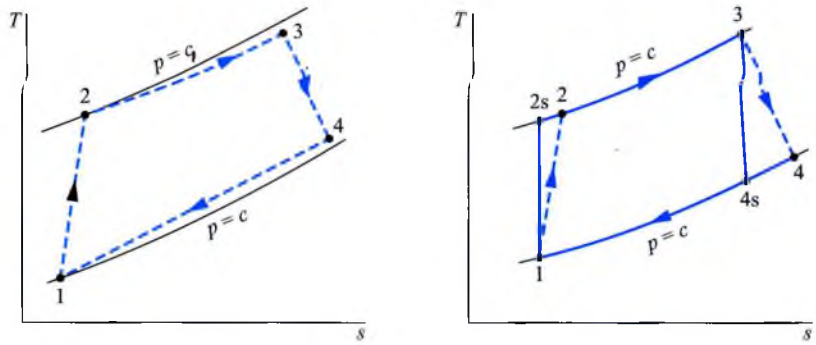


Figura 9.13 Efectos de las irreversibilidades en una turbina de gas aire-éstándar.

pérdidas, pero son normalmente de importancia secundaria y también se desprecian en los análisis subsiguientes.

Cuando el efecto de las irreversibilidades en la turbina y el compresor se hace más pronunciado, el trabajo desarrollado por la turbina decrece y el trabajo que entra en el compresor crece, resultando un acusado descenso en el trabajo neto de la central térmica. Consecuentemente, para que la planta produzca una cantidad apreciable de trabajo se necesitan altas eficiencias en la turbina y el compresor. Después de décadas de desarrollo, se pueden conseguir rendimientos del 80-90% para turbinas y compresores en centrales térmicas con turbina de gas. Designando los estados como en la Fig. 9.13*b*, los rendimientos isoentrópicos de turbina y compresor vienen dados por

$$\eta_t = \frac{(\dot{W}_t/\dot{m})}{(\dot{W}_t/\dot{m})_s} = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_{4s}}$$

$$\eta_c = \frac{(\dot{W}_c/\dot{m})_s}{(\dot{W}_c/\dot{m})} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}$$

El ejemplo 9.6 evidencia el efecto de las irreversibilidades de la turbina y el compresor en el rendimiento de la planta.

Ejemplo 9.6

PROBLEMA CICLO BRAYTON CON IRREVERSIBILIDADES

Reconsidérese el Ejemplo 9.4 incluyendo en el análisis que la turbina y el compresor tienen cada uno un rendimiento isoentrópico del 80%. Determínese para el ciclo modificado **(a)** el rendimiento térmico del ciclo, **(b)** la relación de trabajos, **(c)** la potencia neta desarrollada, en kW

SOLUCIÓN

Conocido: El ciclo Brayton de aire-estándar opera con condiciones de entrada al compresor conocidas, temperatura de entrada a la turbina dada y relación de compresión en el compresor definida. La turbina y el compresor tienen un rendimiento isoentrópico del 80%.

Se debe hallar: El rendimiento térmico, la relación de trabajos y la potencia neta desarrollada, en kW.

Datos conocidos y diagramas:

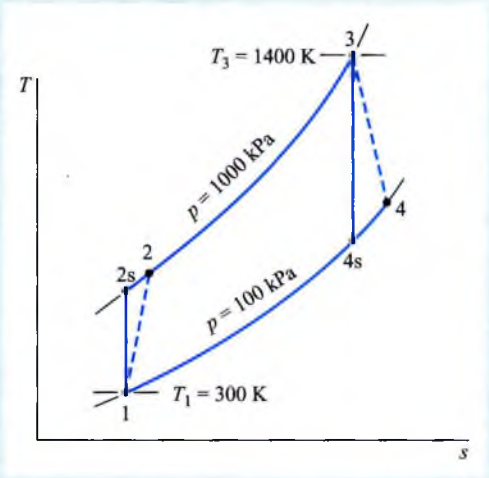


Figura E.9.6

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente se analiza como un volumen de control en situación estacionaria.
2. Compresor y turbina son adiabáticos.
3. No hay pérdidas de presión a través de los intercambiadores de calor.
4. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.
5. El fluido de trabajo es aire y se considera gas ideal.

Análisis:

(a) El rendimiento térmico viene dado por

$$\eta = \frac{(\dot{W}_t/\dot{m}) - (\dot{W}_c/\dot{m})}{\dot{Q}_e/\dot{m}}$$

Los términos de trabajo del numerador de esta expresión se evalúan utilizando los valores de los rendimientos isoentrópicos de la turbina y compresor.

Para la turbina, el trabajo por unidad de masa es

$$\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}} = \eta_t \left(\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}}\right)_s$$

donde η_t es el rendimiento de la turbina. El valor de $(\dot{W}_t/\dot{m})_s$ se ha obtenido en la solución del Ejemplo 9.4 y es 706,9 kJ/kg. Entonces

$$\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}} = 0{,}8\,(706{,}9) = 565{,}5 \text{ kJ/kg}$$

Para el compresor, el trabajo por unidad de masa es

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = \frac{(\dot{W}_c/\dot{m})_s}{\eta_c}$$

donde η_c es el rendimiento del compresor. El valor $(\dot{W}_c/\dot{m})_s$ se ha obtenido en la solución del Ejemplo 9.4 y es 279,7 kJ/kg, entonces,

$$\left(\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}}\right) = \frac{279{,}7}{0{,}8} = 349{,}6 \text{ kJ/kg}$$

La entalpía específica, h_2, a la salida del compresor, se necesita para evaluar el denominador de la expresión del rendimiento térmico. Esta entalpía se determina resolviendo la expresión

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = h_2 - h_1$$

para obtener

$$h_2 = h_1 + \dot{W}_c/\dot{m}$$

Introduciendo los valores conocidos,

$$h_2 = 300{,}19 + 349{,}6 = 649{,}8 \text{ kJ/kg}$$

El calor transferido al fluido de trabajo por unidad de masa es entonces

$$\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}} = h_3 - h_2 = 1515{,}4 - 649{,}8 = 865{,}6 \text{ kJ/kg}$$

donde h_3 se ha obtenido en el Ejemplo 9.4.

Finalmente, el rendimiento térmico es

$$\eta = \frac{565{,}5 - 349.6}{865{,}6} = 0.249\,(24{,}9\%)$$

(b) La relación de trabajos es

$$\text{rw} = \frac{\dot{W}_c/\dot{m}}{\dot{W}_t/\dot{m}} = \frac{349{,}6}{565{,}5} = 0{,}618\,(61{,}8\%)$$

(c) El flujo másico es el mismo que en el Ejemplo 9.4. La potencia neta desarrollada por el ciclo será:

2 $$\dot{W}_{\text{ciclo}} = \left(5{,}807\,\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)(565{,}5 - 349{,}6)\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\left|\frac{1\text{ kW}}{1\text{ kJ/s}}\right| = 1254 \text{ kW}$$

---

1 Se deja como ejercicio la resolución de este ejemplo como un ciclo de aire-estándar frío.

2 Las irreversibilidades dentro de la turbina y compresor tienen un impacto significativo en el rendimiento de la turbina de gas. Esto se pone de manifiesto comparando los resultados de este ejemplo con los del Ejemplo 9.4. Las irreversibilidades provocan un incremento en el trabajo de compresión y una reducción en el trabajo obtenido en la turbina. La relación de trabajos aumenta y el rendimiento decrece significativamente.

9.7 TURBINAS DE GAS REGENERATIVAS

regenerador

El gas que abandona la turbina tiene una temperatura bastante mayor que la temperatura ambiente. Consecuentemente, este gas caliente que escapa de la turbina tiene una utilidad potencial que se pierde cuando se descarga directamente al ambiente. Un modo de utilizar este potencial es por medio de un intercambiador de calor llamado ***regenerador***. El aire que sale del compresor es *precalentado* en el regenerador antes de entrar en el combustor, con lo

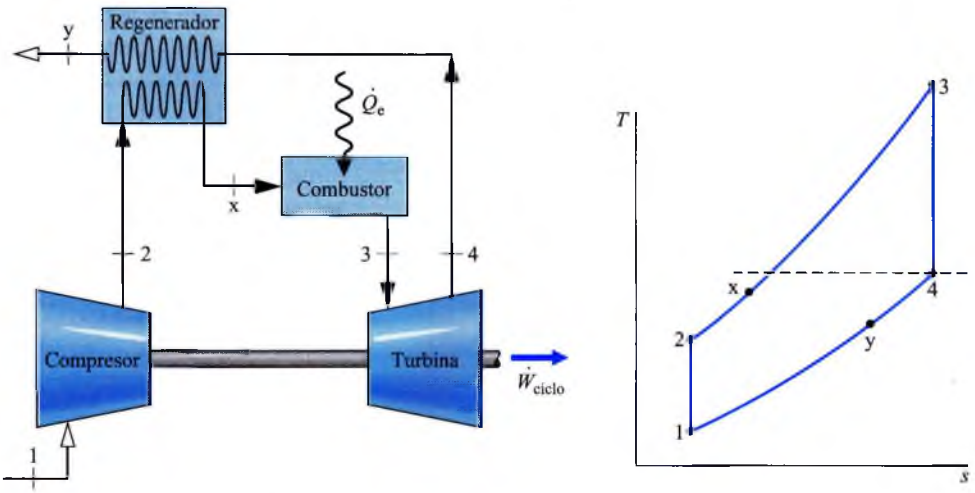


Figura 9.14 Ciclo aire-estándar de una turbina de gas regenerativa.

que se reduce la cantidad de combustible que se necesita quemar. El ciclo combinado considerado en la Sec. 9.10 es otro modo de utilizar el gas caliente que se expulsa de la turbina.

En la Fig. 9.14 se muestra un ciclo Brayton de aire-estándar modificado que incluye un regenerador. El regenerador representado es un intercambiador de calor a contracorriente, a través del cual el gas caliente de escape de la turbina y el aire frío que abandona el compresor circulan en sentidos opuestos. Idealmente, no ocurren caídas de presión por rozamiento en ambas corrientes. El gas de escape de la turbina se enfría desde el estado 4 hasta el estado *y*, mientras que el aire que sale del compresor se calienta desde el estado 2 hasta el estado *x*. De aquí que la transferencia de calor de una fuente externa al ciclo sólo se necesita para incrementar la temperatura desde el estado *x* hasta el estado 3, mientras que si no existe regeneración será desde el estado 2 hasta el estado 3. El calor absorbido por unidad de masa viene dado por

$$\left(\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}}\right) = h_3 - h_x \tag{9.26}$$

El trabajo neto desarrollado por unidad de masa no se altera al incorporar un regenerador. Entonces, si el calor absorbido se reduce, el rendimiento térmico aumenta.

Eficiencia del regenerador. De la Ec. 9.26 se deduce que el calor externo absorbido por una planta de turbina de gas decrece cuando la entalpía específica h_x crece, lo que ocurre cuando T_x aumenta. Evidentemente hay un incentivo, en términos de ahorro de combustible, para seleccionar un regenerador que proporcione los mayores valores posibles de esta temperatura. Para analizar el valor *máximo* teórico de T_x, nos referiremos a la Fig. 9.15*a*, que muestra las variaciones de temperatura típicas de las corrientes caliente y fría de un intercambiador de calor en contracorriente. Dado que se necesita una diferencia finita de temperatura entre las corrientes para que ocurra el intercambio de calor, la temperatura de la corriente fría en cada localización, definida por la coordenada *z*, es menor que la de la corriente caliente. En particular, la temperatura de la corriente fría a la salida del intercambiador de calor es menor que la temperatura de entrada de la corriente

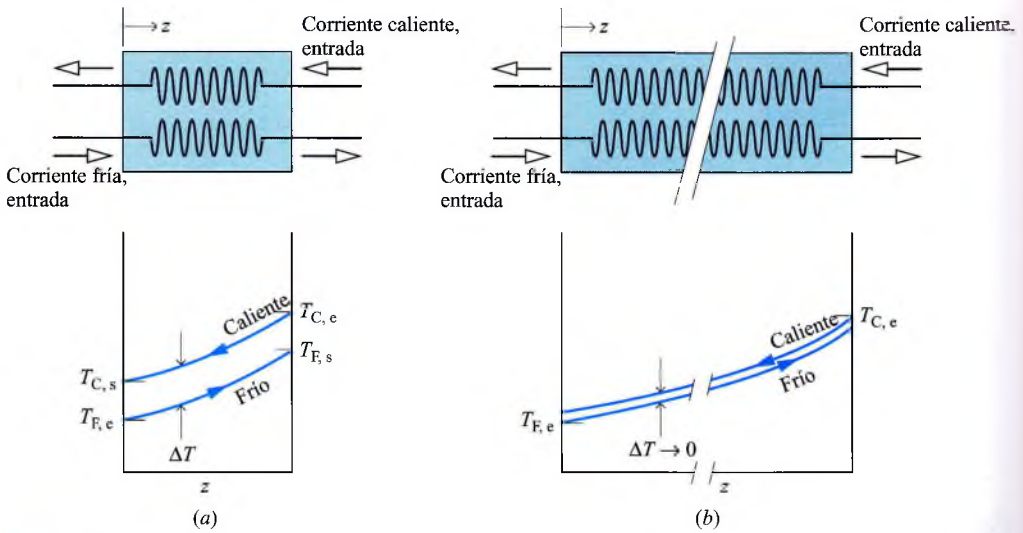


Figura 9.15 Distribución de temperaturas en intercambiadores de calor a contracorriente. *(a)* Real. *(b)* Reversible.

caliente. Si el área del intercambiador de calor aumenta, se consigue una mejora en la transferencia de calor entre las dos corrientes, permitiendo una menor diferencia de temperaturas en cada localización. En el caso límite de área de transferencia infinita, la diferencia de temperatura se podría aproximar a cero en cada localización, como ilustra la Fig. 9.15*b*, y la transferencia de calor se realizaría reversiblemente. En este límite, la temperatura de la corriente fría a la salida se aproxima a la temperatura de la corriente caliente a la entrada. Entonces, la temperatura más alta posible que puede alcanzar la corriente fría es la temperatura del gas caliente entrante.

Respecto al regenerador de la Fig. 9.14, se puede concluir, por la discusión de la Fig. 9.15, que el valor máximo teórico para la temperatura T_x es la temperatura T_4 de salida de la turbina, obtenida si el regenerador opera reversiblemente. La ***eficiencia del regenerador,*** $\eta_{reg.}$, es un parámetro que compara el funcionamiento de un regenerador real respecto al regenerador ideal. La eficiencia del regenerador se define como la relación entre el incremento de entalpía real del aire que atraviesa el regenerador, procedente del compresor, y el incremento de entalpía teórico máximo posible. Es decir,

eficiencia del regenerador

$$\eta_{reg} = \frac{h_x - h_2}{h_4 - h_2} \tag{9.27}$$

Cuando la transferencia de calor se realiza reversiblemente, h_x se aproxima a h_4 y η_{reg} tiende a la unidad (100%).

En la práctica, los valores típicos para la eficiencia del regenerador están en el intervalo del 60 al 80%, y entonces la temperatura T_x del aire procedente del compresor es normalmente más baja cuando sale del regenerador que la temperatura de los gases provenientes del escape de la turbina. El incremento de la eficiencia por encima del intervalo anterior se consigue con equipos tan costosos que anulan la ventaja del ahorro adicional de combus-

tible. Además, la mayor superficie de intercambio de calor que se exige para mejorar la eficiencia puede aumentar significativamente la caída de presión por rozamiento en las corrientes que atraviesan el regenerador, afectando en consecuencia a la eficiencia global. La decisión para añadir un regenerador se ve afectada por consideraciones de esta naturaleza y la decisión final es prioritariamente de tipo económico.

En el ejemplo 9.7 analizamos un ciclo Brayton aire-estándar con regeneración y exploramos el efecto en el rendimiento térmico en función de la eficiencia del regenerador.

Ejemplo 9.7

PROBLEMA CICLO BRAYTON CON REGENERACIÓN

Si en el ciclo del Ejemplo 9.4 se incorpora un regenerador, **(a)** determine el rendimiento térmico si la eficiencia del regenerador es del 80%. **(b)** Represente el rendimiento térmico frente a la eficiencia del regenerador si ésta varía de 0 a 80%.

SOLUCIÓN

Conocido: Una turbina de gas regenerativa opera con aire como fluido de trabajo. Se conocen el estado de entrada al compresor, la temperatura de entrada a la turbina y la relación de compresión en el compresor. También se conoce la eficiencia del regenerador.

Se debe hallar: Para un regenerador de una eficiencia del 80%, el rendimiento térmico. Además se debe representar la gráfica del rendimiento térmico frente a la eficiencia del regenerador si ésta varía de 0 a 80%.

Datos conocidos y diagramas:

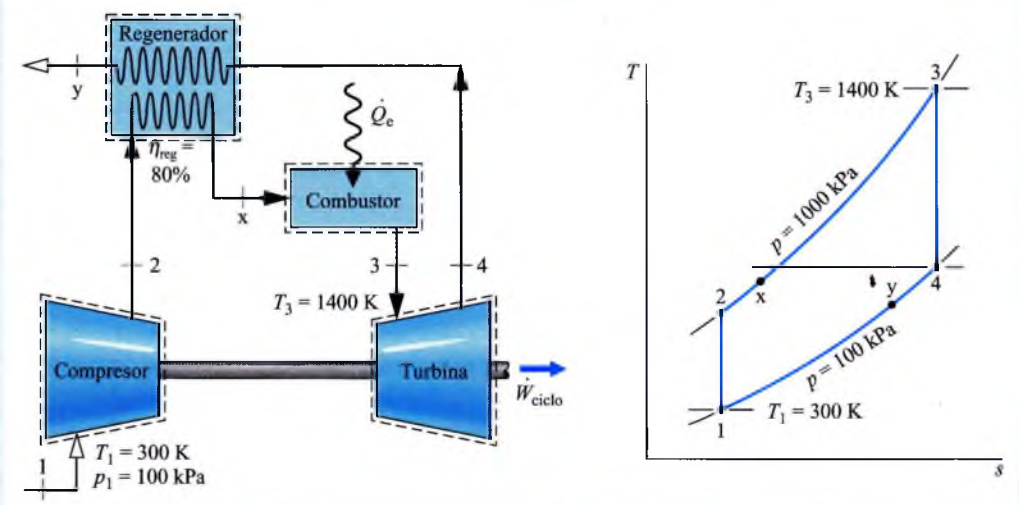


Figura E.9.7

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente se analiza como un volumen de control en situación estacionaria. Los volúmenes de control se definen con líneas de trazos.
2. El compresor y la turbina son isoentrópicos.
3. No hay caídas de presión en los flujos que atraviesan los intercambiadores de calor.
4. En el apartado (a) la eficiencia del regenerador es del 80%.

5. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.
6. El fluido de trabajo es aire y se considera gas ideal.

Análisis:

(a) Los valores de entalpía específica de los estados numerados en el diagrama *T-s* son los mismos que en el Ejemplo 9.4: $h_1 = 300{,}19$ kJ/kg, $h_2 = 579{,}9$ kJ/kg, $h_3 = 1515{,}4$ kJ/kg, $h_4 = 808{,}5$ kJ/kg.

Para calcular la entalpía específica, h_x, se utiliza la eficiencia del regenerador como sigue. Por definición

$$\eta_{reg} = \frac{h_x - h_2}{h_4 - h_2}$$

Despejando h_x,

$$h_x = \eta_{reg.}\,(h_4 - h_2) + h_2 = (0{,}8)\,(808{,}5 - 579{,}9) + 579{,}9 = 762{,}8 \text{ kJ/kg}$$

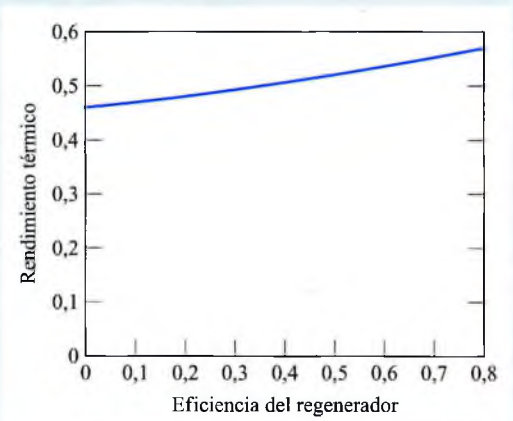
Con los valores de entalpía específica determinados antes, el rendimiento térmico es

$$\eta = \frac{(\dot{W}_t/\dot{m}) - (\dot{W}_c/\dot{m})}{\dot{Q}_e/\dot{m}} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_x}$$

$$= \frac{(1515{,}4 - 808{,}5) - (579{,}9 - 300{,}19)}{(1515{,}4 - 762{,}8)}$$

$$= 0{,}568\ (56{,}8\%)$$

(b) La gráfica adjunta muestra la variación del rendimiento térmico del ciclo en función de la variación de la eficiencia del regenerador.



El análisis de dicha gráfica muestra que el rendimiento aumenta desde 0,456, resultado del Ej. 9.4 (no hay regenerador), hasta 0,567 para una eficiencia del 80% en el regenerador, que es el resultado del apartado (a). Esta tendencia queda clara en la gráfica y muestra la importancia que tiene la presencia del regenerador en el ciclo.

---

1. Los valores de trabajo por unidad de masa en la turbina y en el compresor no cambian al añadir un regenerador. Entonces, la relación de trabajos y la potencia neta no se ven afectadas por esta modificación.
2. Comparando el valor del rendimiento térmico en este ejemplo con el determinado en el Ejemplo 9.4, se evidencia que el rendimiento térmico crece significativamente por medio de la regeneración.
3. El regenerador permite mejorar la utilización del combustible, ya que transfiere una parte de la exergía de los gases calientes que salen de la turbina al aire frío que fluye en el otro lado .

9.8 TURBINAS DE GAS REGENERATIVAS CON RECALENTAMIENTO Y REFRIGERACIÓN

Las dos modificaciones del ciclo básico de turbina de gas que aumentan el trabajo neto producido son la expansión multietapa con *recalentamiento* y la compresión multietapa con *refrigeración*. Cuando estas modificaciones se utilizan en conjunción con la regeneración, producen incrementos sustanciales en el rendimiento térmico. En esta sección se introducen los conceptos de recalentamiento y refrigeración.

9.8.1 TURBINA DE GAS CON RECALENTAMIENTO

La temperatura de los gases de combustión está limitada por razones metalúrgicas. Esta temperatura se controla adicionando aire en exceso respecto al necesario para quemar el combustible en el combustor (ver Cap. 13). Como consecuencia, los gases salientes del combustor contienen suficiente aire para soportar la combustión de combustible adicional. Algunas plantas de potencia con turbina de gas, aprovechan este exceso de aire por medio de una turbina multietapa con combustor de ***recalentamiento*** entre las etapas. Con esta configuración el trabajo neto por unidad de masa aumenta. Vamos a considerar las ventajas del recalentamiento mediante el análisis del ciclo de aire-estándar.

recalentamiento

La forma básica de una turbina de gas con dos etapas y recalentamiento, considerando un ciclo Brayton ideal modificado, se muestra en la Fig. 9.16. Después de la expansión desde el estado 3 hasta "a" en la primera turbina, el gas se calienta a presión constante desde el estado "a" al estado "b". La expansión se completa entonces en la segunda turbina desde el estado "b" hasta el estado 4. El ciclo Brayton ideal sin recalentamiento 1-2-3-4'-1, se recoge en el diagrama *T-s* para permitir la comparación. Debido a que en un diagrama *T-s* las isobaras divergen ligeramente cuando aumenta la entropía, el trabajo total de las dos etapas de la turbina es mayor que la expansión simple desde el estado 3 hasta 4'. Así pues, el trabajo *neto* del ciclo con recalentamiento es mayor que el del ciclo sin recalentamiento. Pero a pesar del aumento del trabajo neto con el recalentamiento, el rendimiento térmico del ciclo no aumenta necesariamente, debido a que es mayor el calor total absorbido en el ciclo. Sin embargo, la temperatura a la salida de la turbina es mayor con recalentamiento que sin recalentamiento, siendo entonces mayor el potencial de regeneración.

La utilización conjunta de recalentamiento y regeneración puede aumentar notablemente el rendimiento térmico. El ejemplo siguiente ilustra este tipo de utilización.

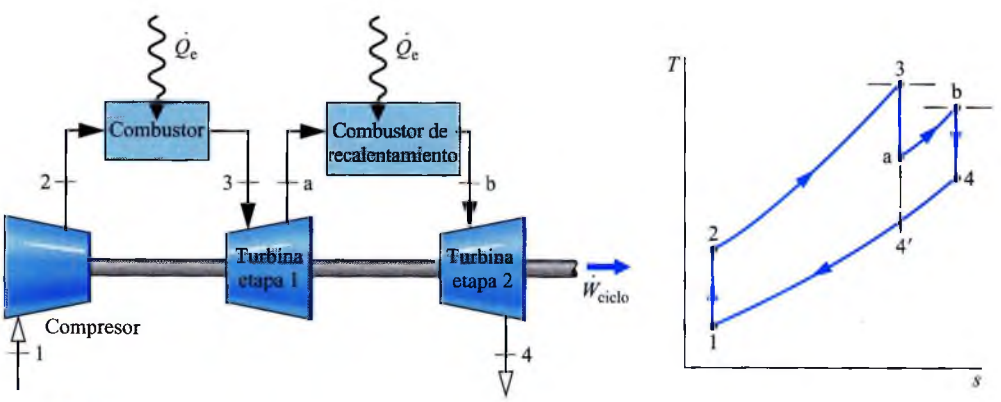


Figura 9.16 Turbina de gas ideal con recalentamiento.

Ejemplo 9.8

PROBLEMA CICLO BRAYTON CON RECALENTAMIENTO Y REGENERACIÓN

Se considera una modificación del ciclo del Ejemplo 9.4 que incluye recalentamiento y regeneración. El aire entra en el compresor a 100 kPa, 300 K y se comprime hasta 1000 kPa. La temperatura a la entrada de la primera etapa de la turbina es 1400 K. La expansión tiene lugar isoentrópicamente en dos etapas, con recalentamiento hasta 1400 K entre las dos etapas, a presión constante de 300 kPa. Se incorpora al ciclo un regenerador que tiene una eficiencia del 100%. Determínese el rendimiento térmico.

SOLUCIÓN

Conocido: Una turbina de gas opera según un ciclo ideal de aire-estándar con recalentamiento y regeneración. Se conocen la temperatura y presión de los estados principales.

Se debe hallar: El rendimiento térmico.

Datos conocidos y diagramas:

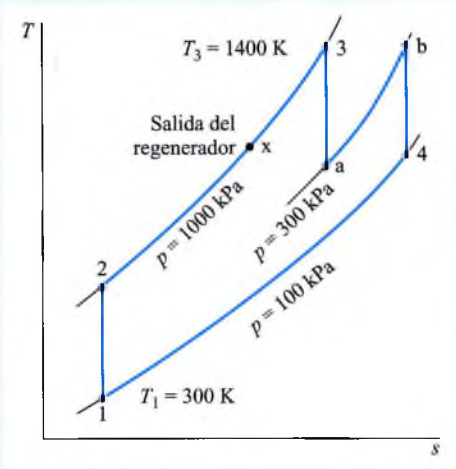


Figura E.9.8

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente de la central térmica se analiza como un volumen de control en situación estacionaria.
2. El compresor y la turbina son isoentrópicos.
3. No hay pérdidas de presión en los flujos que atraviesan los intercambiadores de calor.
4. El regenerador tiene una eficiencia del 100%.
5. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.
6. El fluido de trabajo es aire y se considera gas ideal.

Análisis: Se empieza determinando la entalpía específica de cada uno de los estados principales del ciclo. Los estados 1, 2 y 3 son los mismos que en el Ejemplo 9.4: $h_1 = 300{,}19$ kJ/kg, $h_2 = 579{,}9$ kJ/kg, $h_3 = 1515{,}4$ kJ/kg. La temperatura en el estado b es la misma que en el estado 3, así pues, $h_b = h_3$.

Siendo isoentrópica la expansión en la primera turbina, la entalpía a la salida se determina utilizando p_r dado en la Tabla A-22 y la relación

$$p_{ra} = p_{r3}\frac{p_a}{p_3} = (450{,}5)\frac{300}{1000} = 135{,}15$$

Interpolando en la Tabla A-22, $h_a = 1095{,}9$ kJ/kg.

El proceso en la segunda turbina es también isoentrópico, entonces la entalpía en el estado 4 se determina de forma similar. Luego

$$p_{r4} = p_{rb}\frac{p_4}{p_b} = (450{,}5)\frac{100}{300} = 150{,}17$$

Interpolando en la Tabla A-22, $h_4 = 1127{,}6$ kJ/kg. Como el regenerador tiene una eficiencia del 100%, $h_x = h_4 = 1127{,}6$ kJ/kg.

Para calcular el rendimiento térmico se contabilizan el trabajo del compresor, el trabajo en cada turbina y el calor total absorbido. Entonces, para la unidad de masa

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{(h_3 - h_a) + (h_b - h_4) - (h_2 - h_1)}{(h_3 - h_x) + (h_b - h_a)}\\ &= \frac{(1515{,}4 - 1095{,}9) + (1515{,}4 - 1127{,}6) - (579{,}9 - 300{,}19)}{(1515{,}4 - 1127{,}6) + (1515{,}4 - 1095{,}9)}\\ &= 0{,}654\ (65{,}4\%)\end{aligned}$$

1

1 Comparando el valor del rendimiento térmico de este ejemplo con el del apartado (a) del Ejemplo 9.4, se concluye que el recalentamiento más la regeneración producen un incremento sustancial del mismo.

9.8.2 COMPRESIÓN CON REFRIGERACIÓN INTERMEDIA

El trabajo neto obtenido en una turbina de gas también se puede aumentar reduciendo el trabajo gastado en el compresor. Esto se obtiene por medio de la compresión multietapa con refrigeración intermedia. La presente discusión proporciona una introducción al tema.

Primero se considera el trabajo que consume el compresor, suponiendo ausencia de irreversibilidades e ignorando las variaciones de energía cinética y potencial entre la entrada y la salida. El diagrama *p-v* de la Fig. 9.17 muestra dos trayectorias de compresión, partiendo de un estado 1 y alcanzando la presión p_2. La trayectoria 1-2' es adiabática. Y la trayectoria 1-2 corresponde a una compresión con transferencia de calor *desde* el fluido de

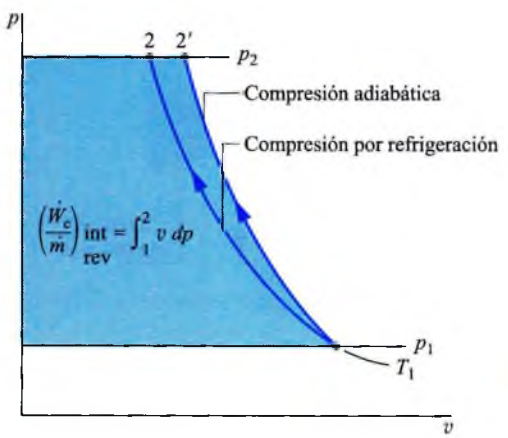


Figura 9.17 Procesos de compresión internamente reversibles entre dos presiones determinadas.

trabajo al ambiente. El área encerrada por cada curva es igual al trabajo neto por unidad de masa en el proceso correspondiente (ver Sec. 6.9). El área menor para el proceso 1-2 indica que el trabajo en este proceso es menor que para la compresión adiabática de 1-2'. Esto sugiere que refrigerar un gas *durante* la compresión es ventajoso en términos de energía necesaria para la compresión.

Aunque la refrigeración del gas *mientras se comprime* reduciría el trabajo de compresión, en la práctica es difícil de conseguir una transferencia de calor suficiente para esta reducción. Una solución alternativa es realizar las transferencias de calor y trabajo en procesos separados, haciendo que la compresión se produzca en etapas con un intercambiador de calor entre ellas. Este intercambiador de calor, llamado ***refrigerador***, enfría el gas entre las etapas. La Fig. 9.18 muestra un compresor de dos etapas con refrigerador. En los diagramas *p-v* y *T-s* que se acompañan se representan los estados para los procesos internamente reversibles. El proceso 1-c es la compresión isoentrópica desde el estado 1 hasta el estado c donde la presión es p_i. En el proceso c-d el gas se enfría a presión constante desde la temperatura T_c hasta T_d. El proceso d-2 es una compresión isoentrópica hasta el estado 2. El trabajo que entra por unidad de masa se representa en el diagrama *p-v* por el área sombreada 1-c-d-2-a-b-1. Sin refrigeración el gas hubiera sido comprimido isoentrópicamente, en una sola etapa, desde el estado 1 hasta el estado 2', y el trabajo se representa por el área cerrada 1-2'-a-b-1. El área rayada en el diagrama *p-v* representa la reducción de trabajo que se produce con la refrigeración intermedia.

refrigerador

Algunos compresores grandes tienen varias etapas de compresión con refrigeración entre ellas. La determinación del número de etapas y las condiciones a las que deben operar los

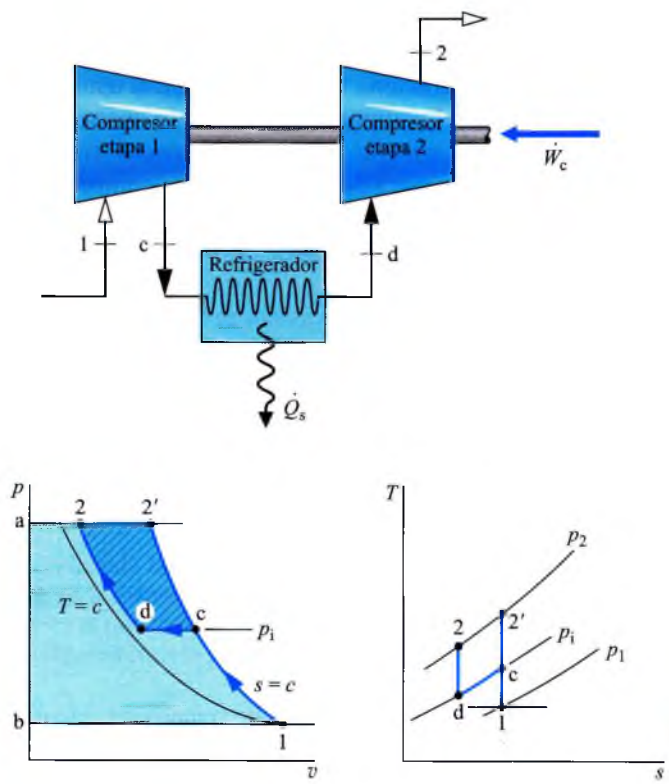


Figura 9.18 Compresión con dos etapas y refrigeración.

diferentes refrigeradores, es un problema de optimización. El uso de compresión multietapa con refrigeración en centrales térmicas con turbinas de gas aumenta el trabajo neto ya que reduce el trabajo de compresión. La compresión con refrigeración no aumenta necesariamente la eficiencia de una turbina de gas, ya que la temperatura del aire de entrada al combustor se reduce (comparar las temperaturas en los estados 2' y 2 del diagrama *T-s* de la Fig. 9.18). Una temperatura más baja en la entrada del combustor exige una transferencia de energía térmica adicional para obtener la temperatura deseada a la entrada de la turbina. Sin embargo, una menor temperatura a la salida del compresor aumenta el potencial de regeneración, por tanto cuando se utiliza la refrigeración en conjunción con la regeneración puede obtenerse un incremento apreciable en el rendimiento térmico.

El Ejemplo 9.9 ilustra un compresor de dos etapas con refrigeración intermedia. Se comparan los resultados con los de una etapa simple de compresión.

Ejemplo 9.9

PROBLEMA COMPRESIÓN CON REFRIGERACIÓN INTERMEDIA

Se comprime aire a 100 kPa y 300 K hasta 1000 kPa en un compresor de doble etapa con refrigeración entre etapas. La presión del refrigerador es 300 kPa. El aire se enfría hasta 300 K en el refrigerador antes de entrar en la segunda etapa del compresor. Las dos etapas son isoentrópicas. Se opera en situación estacionaria y pueden despreciarse las variaciones de energía cinética y potencial desde la entrada hasta la salida. Determínese **(a)** la temperatura de salida de la segunda etapa del compresor y **(b)** el trabajo total gastado en el compresor por unidad de masa. **(c)** Repítanse los cálculos para la compresión en una sola etapa con el dato de entrada dado y la presión final.

SOLUCIÓN

Conocido: En un compresor de dos etapas con refrigeración entre etapas se comprime aire en estado estacionario. Se conocen las temperaturas y presiones de operación.

Se debe hallar: La temperatura a la salida de la segunda etapa del compresor y el trabajo total por unidad de masa. Deben repetirse los cálculos para una compresión simple.

Datos conocidos y diagramas:

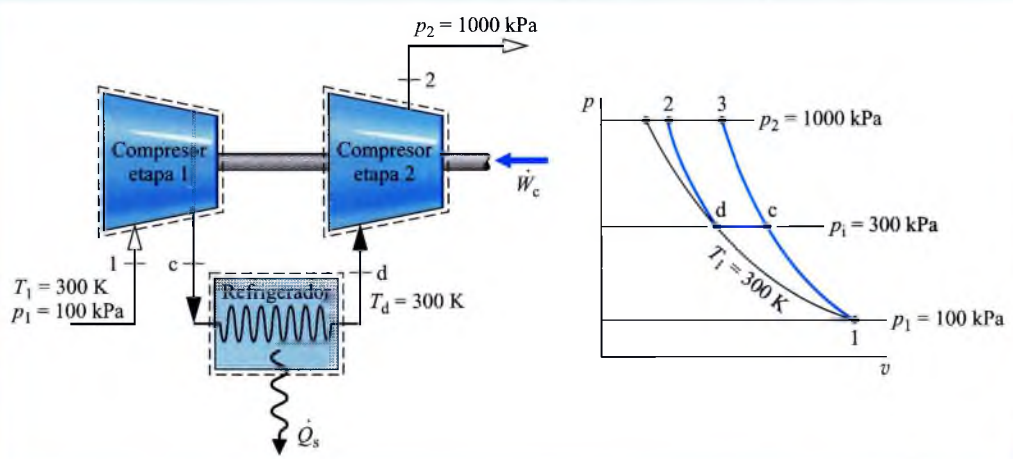


Figura E.9.9

Consideraciones e hipótesis:

1. Las etapas del compresor y el refrigerador se analizan como volúmenes de control en situación estacionaria. Los volúmenes de control se definen en el esquema con líneas de trazos.
2. Los procesos de compresión son isoentrópicos.
3. No hay pérdidas de presión a través del refrigerador.
4. Los efectos de las energías cinética y potencial se desprecian.
5. El aire se considera gas ideal.

Análisis:

(a) La temperatura a la salida de la segunda etapa del compresor, T_2, se calcula utilizando la siguiente relación para el proceso isoentrópico d-2

$$p_{r2} = p_{rd}\frac{p_2}{p_d}$$

Con p_{rd} para $T_d = 300$ K de la Tabla A-22, $p_2 = 1000$ kPa, y $p_d = 300$ kPa

$$p_{r2} = (1{,}386)\frac{1000}{300} = 4{,}62$$

Interpolando en la Tabla A-22, $T_2 = 422$ K y $h_2 = 423{,}8$ kJ/kg.

(b) El trabajo total por unidad de masa es la suma de los trabajos para las dos etapas. Es decir,

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = (h_c - h_1) + (h_2 - h_d)$$

De la Tabla A-22 para $T_1 = 300$ K, $h_1 = 300{,}19$ kJ/kg. Como $T_d = T_1$, $h_d = 300{,}19$ kJ/kg. Para calcular h_c utilizamos p_r de la Tabla A-22 junto con $p_1 = 100$ kPa y $p_c = 300$ kPa para escribir

$$p_{rc} = p_{r1}\frac{p_c}{p_1} = (1{,}386)\frac{300}{100} = 4{,}158$$

Interpolando en la Tabla A-22, $h_c = 411{,}3$ kJ/kg. Así, el trabajo total de compresión por unidad de masa es

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = (411{,}3 - 300{,}19) + (423{,}8 - 300{,}19) = 234{,}7 \text{ kJ/kg}$$

(c) Para una compresión isoentrópica en una sola etapa, la salida será el estado 3 del diagrama p-v. La temperatura en este estado se puede determinar de la forma siguiente

$$p_{r3} = p_{r1}\frac{p_3}{p_1} = (1{,}386)\frac{1000}{100} = 13{,}86$$

Interpolando en la Tabla A-22, $T_3 = 574$ K y $h_3 = 579{,}9$ kJ/kg.

El trabajo necesario para la compresión en una sola etapa es entonces

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = h_3 - h_1 = 579{,}9 - 300{,}19 = 279{,}7 \text{ kJ/kg}$$

Este cálculo confirma que se necesita menos cantidad de trabajo para una compresión en dos etapas con refrigeración intermedia que para una compresión con una sola etapa. Con refrigeración, sin embargo, se obtiene menor temperatura en el gas que sale del compresor.

El área rayada en el diagrama p-v de la Fig. 9.18, que representa la reducción de trabajo con la refrigeración, depende conjuntamente de la temperatura T_d de salida del refrigerador y de la presión p_i intermedia. Seleccionando T_d y p_i es posible minimizar el trabajo gastado por el compresor. Por ejemplo, si la presión p_i se fija, el trabajo gastado decrece (aumentando el área rayada) cuando la temperatura T_d se aproxima a T_1, temperatura de entrada al compresor. Para el aire que entra en el compresor procedente del ambiente, T_1 es el límite de temperatura que puede obtenerse en el estado d a través de transferencia de calor sólo con el ambiente. También, para un valor dado de temperatura T_d, la presión p_i puede seleccionarse para que el trabajo gastado sea mínimo (área rayada máxima). El ejemplo 9.10 ilustra cómo se determina la presión del refrigerador para que el trabajo de compresión sea mínimo, utilizando un análisis de aire-estándar frío.

Ejemplo 9.10

PROBLEMA PRESIÓN DE LA REFRIGERACIÓN INTERMEDIA CORRESPONDIENTE AL TRABAJO MÍNIMO DE COMPRESIÓN

Se conocen las presiones de entrada y salida de un compresor de dos etapas que opera en situación estacionaria. Demuéstrese que el trabajo de compresión es mínimo cuando la relación de compresión es la misma en cada una de las dos etapas. Utilícese el análisis de aire-estándar frío suponiendo que cada uno de los procesos de compresión es isoentrópico, que no hay pérdidas de presión en el refrigerador y que la temperatura de entrada a cada etapa de compresión es la misma. Los efectos de las energías cinética y potencial se desprecian.

SOLUCIÓN

Conocido: Un compresor de dos etapas con refrigeración intermedia opera en situación estacionaria y en condiciones dadas.

Se debe hallar: Que el trabajo de compresión es mínimo cuando la relación de compresión en cada etapa es la misma.

Datos conocidos y diagramas:

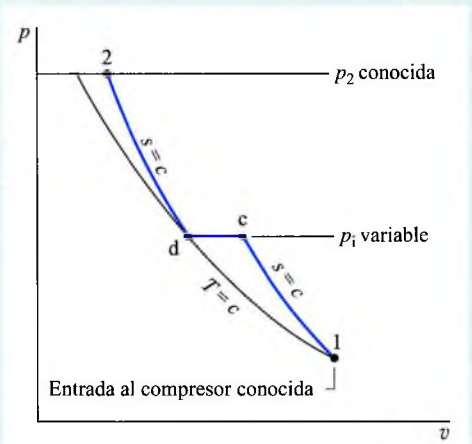


Figura E.9.10

Consideraciones e hipótesis:

1. Las etapas del compresor y el refrigerador se analizan como volúmenes de control en situación estacionaria.
2. Los procesos de compresión son isoentrópicos.
3. No hay pérdidas de presión a través del refrigerador.
4. La temperatura de entrada en ambas etapas del compresor es la misma.
5. Los efectos de las energías cinética y potencial se desprecian.
6. El fluido de trabajo es aire considerado como un gas ideal.
7. El calor específico c_p y la relación de calores específicos k son constantes.

Análisis: El trabajo total necesario por unidad de masa de fluido es

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = (h_c - h_1) + (h_2 - h_d)$$

Como c_p es constante

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = c_p(T_c - T_1) + c_p(T_2 - T_d)$$

Con $T_d = T_1$ (consideración 4) tendremos

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = c_p T_1\left(\frac{T_c}{T_1} + \frac{T_2}{T_1} - 2\right)$$

Como los procesos de compresión son isoentrópicos y la relación de calores específicos k es constante, las relaciones de presión y temperatura para las etapas del compresor son, respectivamente, las siguientes

$$\frac{T_c}{T_1} = \left(\frac{p_i}{p_1}\right)^{(k-1)/k} \quad \text{y} \quad \frac{T_2}{T_d} = \left(\frac{p_2}{p_i}\right)^{(k-1)/k}$$

En la segunda de estas ecuaciones, $T_d = T_1$ por la consideración 4

Con lo cual resulta,

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = c_p T_1\left[\left(\frac{p_i}{p_1}\right)^{(k-1)/k} + \left(\frac{p_2}{p_i}\right)^{(k-1)/k} - 2\right]$$

Así, para valores dados de T_1, p_1, p_2 y c_p, el valor del trabajo total del compresor varía solamente con la presión del refrigerador. Para determinar la presión p_i que minimiza el trabajo, derivamos respecto a p_i

$$\frac{\partial(\dot{W}_c/\dot{m})}{\partial p_i} = \frac{\partial}{\partial p_i}\left\{c_p T_1\left[\left(\frac{p_i}{p_1}\right)^{(k-1)/k} + \left(\frac{p_2}{p_i}\right)^{(k-1)/k} - 2\right]\right\}$$

$$= c_p T_1\left(\frac{k-1}{k}\right)\left\{\left(\frac{p_i}{p_1}\right)^{-1/k}\frac{1}{p_1} + \left(\frac{p_2}{p_i}\right)^{-1/k}\left(\frac{-p_2}{p_i^2}\right)\right\}$$

$$= c_p T_1\left(\frac{k-1}{k}\right)\frac{1}{p_i}\left\{\left(\frac{p_i}{p_1}\right)^{(k-1)/k} - \left(\frac{p_2}{p_i}\right)^{(k-1)/k}\right\}$$

Cuando la derivada parcial se hace cero, se obtiene la relación deseada:

[1]

$$\frac{p_i}{p_1} = \frac{p_2}{p_i}$$

Comprobando el signo de la segunda derivada se verifica que el trabajo de compresión es un mínimo.

---

[1] Aunque la relación anterior se ha desarrollado para un compresor con dos etapas, se obtienen relaciones apropiadas para compresores con varias etapas con un método similar.

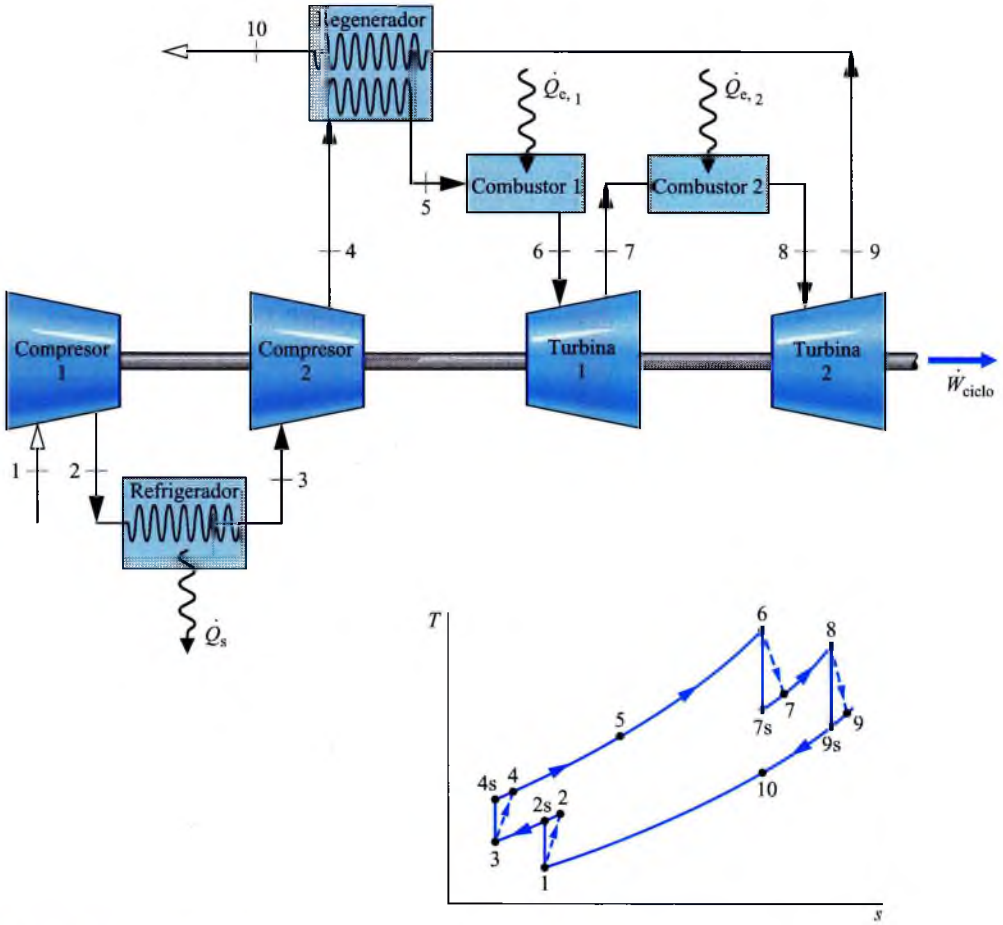


Figura 9.19 Turbina de gas regenerativa con recalentamiento y refrigeración intermedia.

9.8.3 RECALENTAMIENTO Y REFRIGERACIÓN INTERMEDIA

El recalentamiento entre las etapas de la turbina y la refrigeración entre las etapas del compresor proporcionan dos importantes ventajas: El trabajo neto obtenido aumenta y el potencial de regeneración se hace mayor. Consecuentemente, se obtiene una sustancial mejora en el rendimiento cuando el recalentamiento y la refrigeración se utilizan junto a la regeneración. En la Fig. 9.19 se muestra una configuración que incorpora recalentamiento, refrigeración y regeneración. Esta turbina de gas tiene dos etapas de compresión y dos etapas de expansión en la turbina. El diagrama *T-s* adjunto muestra las irreversibilidades en las etapas de turbina y compresor. Las pérdidas de presión que tienen lugar en el fluido de trabajo a lo largo del refrigerador, regenerador y combustor no se consideran. El Ejemplo 9.11 analiza una turbina de gas regenerativa con recalentamiento y refrigeración intermedia.

Ejemplo 9.11

PROBLEMA TURBINA DE GAS REGENERATIVA CON RECALENTAMIENTO Y REFRIGERACIÓN INTERMEDIA

Una turbina de gas regenerativa con refrigeración intermedia y recalentamiento opera en estado estacionario. El aire entra en el compresor a 100 kPa y 300 K con un flujo másico de 5,807 kg/s. La relación entre las presiones extremas del compresor de dos etapas es 10. La relación de presiones en la expansión es también 10. El refrigerador y recalentador operan ambos a 300 kPa. En las entradas de las dos etapas de la turbina, la temperatura es 1400 K. La temperatura en la entrada de la segunda etapa del compresor es 300 K. El rendimiento isoentrópico en las etapas del compresor y turbina es 80%. La eficiencia del regenerador es del 80%. Determínese (a) el rendimiento térmico, (b) la relación de trabajos, (c) la potencia neta desarrollada, en kW.

SOLUCIÓN

Conocido: Una turbina de gas regenerativa, de aire-estándar, con refrigeración y recalentamiento, opera en situación estacionaria. Se especifican las presiones y temperaturas de operación y se conocen las eficiencias de turbina, compresor y regenerador.

Se debe hallar: El rendimiento térmico, la relación de trabajos y la potencia neta desarrollada, en kW.

Datos conocidos y diagramas:

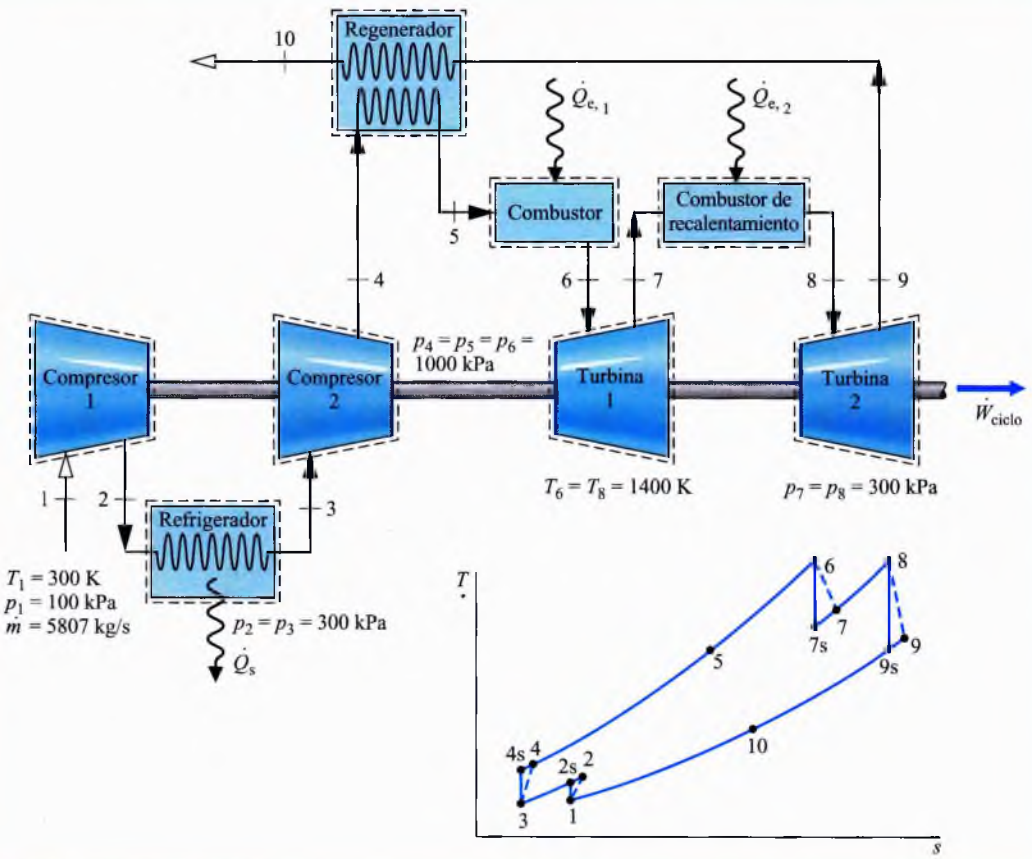


Figura E.9.11

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente se analiza como un volumen de control en estado estacionario. Los volúmenes de control se muestran en el diagrama rodeados con líneas de puntos.
2. No hay pérdidas de presión a través de los intercambiadores de calor.
3. El compresor y la turbina son adiabáticos.
4. Los efectos de las energías cinética y potencial se desprecian.
5. El fluido de trabajo es aire y se considera gas ideal.

Análisis: Se comienza determinando las entalpías específicas de los estados principales del ciclo. Las entalpías de los estados 1, 2s, 3 y 4s se obtienen de la solución del Ejemplo 9.9, donde estos estados se designan como 1, c, d y 2, respectivamente. Así pues, $h_1 = h_3 = 300{,}19$ kJ/kg, $h_{2s} = 411{,}3$ kJ/kg, $h_{4s} = 423{,}8$ kJ/kg.

Las entalpías específicas de los estados 6, 7s, 8 y 9s se obtienen de la solución del Ejemplo 9.8, donde estos estados se designan como 3, a, b y 4, respectivamente. Así pues, $h_6 = h_8 = 1515{,}4$ kJ/kg, $h_{7s} = 1095{,}9$ kJ/kg, $h_{9s} = 1127{,}6$ kJ/kg.

La entalpía específica del estado 4 se determina utilizando el rendimiento de la segunda etapa del compresor

$$\eta_c = \frac{h_{4s} - h_3}{h_4 - h_3}$$

Despejando h_4,

$$h_4 = h_3 + \frac{h_{4s} - h_3}{\eta_c} = 300{,}19 + \left(\frac{423{,}8 - 300{,}19}{0{,}8}\right)$$

$$= 454{,}7 \text{ kJ/kg}$$

De modo similar, la entalpía específica en el estado 2 es $h_2 = 439{,}1$ kJ/kg.

La entalpía en el estado 9 se puede determinar utilizando el rendimiento de la segunda etapa de la turbina

$$\eta_t = \frac{h_8 - h_9}{h_8 - h_{9s}}$$

Despejando h_9,

$$h_9 = h_8 - \eta_t (h_8 - h_{9s}) = 1515{,}4 - 0{,}8\,(1515{,}4 - 1127{,}6) = 1205{,}2 \text{ kJ/kg}$$

De forma parecida, la entalpía específica en el estado 7 es $h_7 = 1179{,}8$ kJ/kg.

La entalpía específica en el estado 5 se calcula utilizando la eficiencia del regenerador

$$\eta_{reg} = \frac{h_5 - h_4}{h_9 - h_4}$$

Despejando h_5,

$$h_5 = h_4 + h_{reg}\,(h_9 - h_4) = 454{,}7 + 0{,}8\,(1205{,}2 - 454{,}7) = 1055{,}1 \text{ kJ/kg}$$

(a) Para calcular el rendimiento térmico, debe contabilizarse el trabajo de ambas etapas de la turbina, el trabajo de las dos etapas del compresor y el calor total absorbido. El trabajo total en la turbina por unidad de masa es

$$\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}} = (h_6 - h_7) + (h_8 - h_9)$$

$$= (1515{,}4 - 1179{,}8) + (1515{,}4 - 1055{,}2) = 645{,}8 \text{kJ/kg}$$

El trabajo que entra en el compresor por unidad de masa es

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = (h_2 - h_1) + (h_4 - h_3)$$

$$= (439{,}1 - 300{,}19) + (454{,}7 - 300{,}19) = 293{,}4 \text{kJ/kg}$$

El calor total absorbido por unidad de masa es

$$\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}} = (h_6 - h_5) + (h_8 - h_7)$$
$$= (1515{,}4 - 1055{,}1) + (1515{,}4 - 1179{,}8) = 795{,}9 \text{kJ/kg}$$

El rendimiento térmico resulta

$$\eta = \frac{654{,}8 - 293{,}4}{795{,}9} = 0{,}443\ (44{,}3\%)$$

(b) La relación de trabajos es

$$\text{rw} = \frac{\dot{W}_c/\dot{m}}{\dot{W}_t/\dot{m}} = \frac{293{,}4}{654{,}8} = 0{,}454\ (45{,}4\%)$$

(c) La potencia neta desarrollada es,

$$\dot{W}_{\text{ciclo}} = \dot{m}\,(\dot{W}_t/\dot{m} - \dot{W}_c/\dot{m})$$
$$= \left(5{,}807\ \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)(654{,}8 - 293{,}4)\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\left|\frac{1\ \text{kJ/s}}{1\ \text{kW}}\right| = 2046\ \text{kW}$$

1 Comparando el rendimiento térmico, la relación de trabajos y la potencia neta de este ejemplo con los valores correspondientes del Ejemplo 9.6, se hace evidente que la eficiencia de una central térmica con turbina de gas aumenta significativamente acoplando recalentamiento y refrigeración con regeneración.

9.9 TURBINAS DE GAS PARA PROPULSIÓN AÉREA

turborreactor

Las turbinas de gas son particularmente adaptables para la propulsión aérea porque tienen una relación potencia-peso favorable. El motor ***turborreactor*** se utiliza habitualmente para este propósito. Como se ve en la Fig. 9.20, este tipo de motor consta de tres secciones principales: el difusor, el generador de gas y la tobera. El difusor colocado antes del compresor

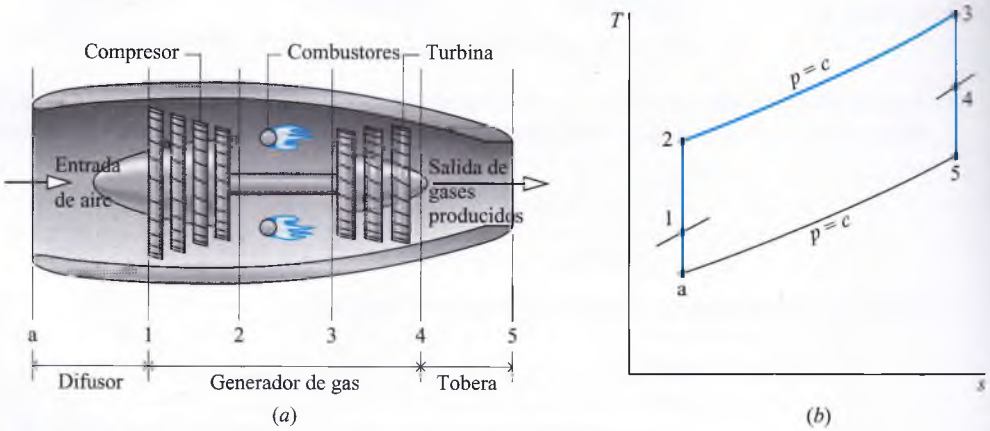


Figura 9.20 Esquema de un motor turborreactor y diagrama *T-s* ideal.

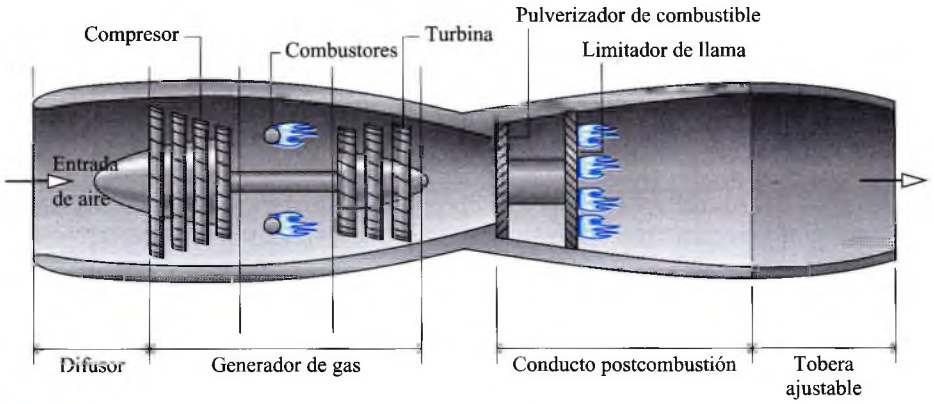


Figura 9.21 Esquema de un turborreactor con postcombustión.

decelera el aire entrante en el motor. Con esta deceleración se asocia un incremento de presión conocido como ***efecto dinámico.*** La sección del generador de gas consta de un compresor, combustor y turbina, con las mismas funciones que los componentes correspondientes de una central térmica de turbina de gas estacionaria. En un turborreactor, la turbina genera solamente la potencia suficiente para accionar el compresor y equipos auxiliares. Los gases dejan la turbina a una presión significativamente mayor que la atmosférica y se expanden a través de la tobera consiguiendo una gran velocidad antes de ser descargados al ambiente. El cambio global en la velocidad relativa de los gases respecto al motor proporciona la fuerza propulsora o empuje. Algunos turborreactores están equipados con ***postcombustión,*** como se muestra en la Fig. 9.21, que consta esencialmente de un equipo recalentador en el que se inyecta combustible adicional al gas de salida de la turbina, que al quemarse produce una alta temperatura a la entrada de la tobera que descarga en el exterior. Como consecuencia, se obtiene una gran velocidad a la salida de la tobera, resultando un incremento en el empuje.

efecto dinámico

postcombustión

Análisis de un turborreactor. El diagrama *T-s* de los procesos que ocurren en el turborreactor ideal se muestran en la Fig. 9.20*b*. De acuerdo con las hipótesis del análisis aire-estándar, el fluido de trabajo se considera gas ideal. Los procesos en el difusor, compresor, turbina y tobera son isoentrópicos y el combustor opera a presión constante. El proceso isoentrópico a-1 muestra el incremento de presión que ocurre en el difusor cuando el aire se decelera a su paso por este componente. El proceso 1-2 es una compresión isoentrópica. El proceso 2-3 es una absorción de calor a presión constante. El proceso 3-4 es una expansión isoentrópica a través de la turbina donde se produce trabajo. El proceso 4-5 es una expansión isoentrópica a través de la tobera en la que el aire se acelera y la presión decrece. Debido a las irreversibilidades de un motor real hay un incremento de la entropía específica al pasar el flujo por el difusor, el compresor, la turbina y la tobera. Además, aparecerá una caída de presión en el combustor del motor real. Más detalles respecto al flujo a través de toberas y difusores se recogen en la última parte de este capítulo. El tema de la combustión se discute en el Cap. 13.

En el análisis termodinámico de un turborreactor con el modelo aire-estándar se deben conocer los siguientes valores: la velocidad a la entrada del difusor, la relación de compresión y la temperatura de entrada a la turbina. El objetivo del análisis es determinar la velocidad de salida en la tobera. Una vez conocida esta velocidad, el empuje se determina apli-

cando la segunda ley de Newton del movimiento en la forma apropiada para un volumen de control (Sec. 9.12). Todos los principios necesarios para el análisis termodinámico de un turborreactor con el modelo aire-estándar básico han sido comentados ya. El Ejemplo 9.12 proporciona una ilustración.

Ejemplo 9.12

PROBLEMA ANÁLISIS DE UN MOTOR TURBORREACTOR

En un turborreactor el aire entra a 0,8 atm, 240 K y a la velocidad de 1000 km/h (277,8 m/s). La relación de presiones en el compresor es 8. La temperatura de entrada en la turbina es 1200 K y la presión de salida de la tobera es 0,8 atm. El trabajo desarrollado por la turbina es igual al necesario en el compresor. Los procesos en el difusor, compresor, turbina y tobera son isoentrópicos. No hay pérdida de presión a lo largo del combustor. En situación estacionaria, calcúlese la velocidad a la salida de la tobera y la presión en cada punto principal. La energía cinética a la salida de todos los componentes es despreciable excepto en la tobera y la energía potencial se desprecia siempre.

SOLUCIÓN

Conocido: Un turborreactor ideal opera de manera estacionaria. Se especifican las condiciones fundamentales de operación.

Se debe hallar: La velocidad en la salida de la tobera, en m/s y la presión, en atm, en cada punto principal.

Datos conocidos y diagramas:

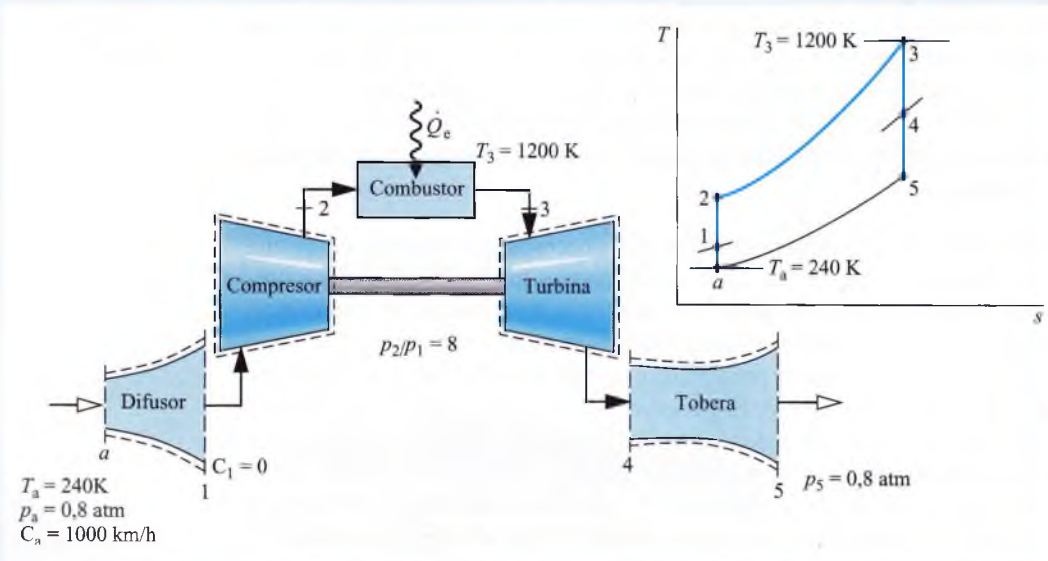


Figura E.9.12

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente se analiza como un volumen de control en estado estacionario. Los volúmenes de control se muestran en el esquema con líneas de puntos.
2. El difusor, compresor, turbina y tobera realizan procesos isoentrópicos.
3. No hay pérdida de presión en el flujo a lo largo del combustor.

4. El trabajo obtenido en la turbina es justamente el necesario para accionar el compresor.
5. Excepto a la entrada y salida de la instalación, los efectos de la energía cinética se desprecian. Los efectos de la energía potencial no se tienen en cuenta en ningún momento.
6. El fluido de trabajo es aire considerado gas ideal.

Análisis: Para determinar la velocidad a la salida de la tobera, los balances de masa y energía para el volumen de control de este componente en estado estacionario nos dan

$$0 = \cancel{\dot{Q}_{vc}}^{0} - \cancel{\dot{W}_{vc}}^{0} + \dot{m}\left[(h_4 - h_5) + \left(\frac{\cancel{C_4^2}^{0} - C_5^2}{2}\right) + g(\cancel{z_4}^{0} - z_5)\right]$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico. La energía cinética a la entrada se omite por la hipótesis 5. Despejando C_5,

$$C_5 = \sqrt{2(h_4 - h_5)}$$

Esta expresión requiere los valores para las entalpías específicas h_4 y h_5 a la entrada y salida de la tobera, respectivamente. Con los parámetros de operación especificados, la determinación de los valores de estas entalpías se realiza analizando por orden cada componente, empezando por el difusor. La presión de cada punto principal se evalúa como parte del análisis requerido para calcular las entalpías h_4 y h_5.

Los balances de masa y energía para el volumen de control que incluye al difusor da

$$h_1 = h_a + \frac{C_a^2}{2}$$

Con h_a de la Tabla A-22 y dado el valor de C_a

$$h_1 = 240{,}02\ \frac{kJ}{kg} + \left[\frac{(277{,}8)^2}{2}\right]\left(\frac{m^2}{s^2}\right)\left|\frac{1N}{kg \cdot m/s^2}\right|\left|\frac{10^{-3}kJ}{N \cdot m}\right|$$

$$= 278{,}61\ \frac{kJ}{kg}$$

Interpolando en la Tabla A-22 nos da $p_{r1} = 1{,}071$. El flujo a través del difusor es isoentrópico, entonces la presión p_1 es

$$p_1 = \frac{p_{r1}}{p_{ra}}\, p_a$$

Con p_r obtenido en la Tabla A-22 y el valor conocido de p_a

$$p_1 = \frac{1{,}071}{0{,}6355}\,(0{,}8\ \text{atm}) = 1{,}35\ \text{atm}$$

Utilizando la relación de compresión del compresor, la presión en el estado 2 es $p_2 = 8\ (1{,}35\ \text{atm}) = 10{,}80\ \text{atm}$.

El flujo a través del compresor es también isoentrópico. Entonces

$$p_{r2} = p_{r1}\frac{p_2}{p_1} = 1{,}071(8) = 8{,}568$$

Interpolando en la Tabla A-22, $h_2 = 505{,}63$ kJ/kg.

En el estado 3 la temperatura dada es $T_3 = 1200$ K. De la Tabla A-22, $h_3 = 1277{,}79$ kJ/kg. Por la hipótesis 3, $p_3 = p_2$. El trabajo desarrollado por la turbina es justo el necesario para accionar el compresor (hipótesis 4). Es decir,

$$\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}} = \frac{\dot{W}_c}{\dot{m}}$$

o bien

$$h_3 - h_4 = h_2 - h_1$$

Despejando h_4,

$$h_4 = h_3 + h_1 - h_2 = 1277{,}79 + 278{,}61 - 505{,}63 = 1050{,}77 \text{ kJ/kg}$$

Interpolando en la Tabla A–22 con h_4, $p_{r4} = 115{,}95$.

La expansión a lo largo de la turbina es isoentrópica, por tanto

$$p_4 = p_3 \frac{p_{r4}}{p_{r3}}$$

Con $p_3 = p_2$ y p_r dada por la Tabla A-22

$$p_4 = (10{,}8 \text{ atm}) \frac{115{,}95}{238{,}0} = 5{,}26 \text{ atm}$$

La expansión a través de la tobera es isoentrópica hasta $p_5 = 10{,}8$ atm. Entonces

$$p_{r5} = p_{r4} \frac{p_5}{p_4} = (115{,}95) \frac{0{,}8}{5{,}26} = 17{,}63$$

De la Tabla A-22, $h_5 = 620{,}81$ kJ/kg, que es el valor de entalpía específica necesario para determinar la velocidad a la salida de la tobera.

Usando los valores de h_4 y h_5 determinados, la velocidad a la salida de la tobera es

$$\begin{aligned} C_5 &= \sqrt{2(h_4 - h_5)} \\ &= \sqrt{2(1050{,}77 - 620{,}81)\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\left|10^3\frac{\text{J}}{\text{kJ}}\right|\left|\frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{J}}\right|\left|\frac{\text{kg m/s}^2}{\text{N}}\right|} \\ &= 927{,}32 \text{ m/s } (3338 \text{ km/h}) \end{aligned}$$

(2)

---

1. Nótese la conversión de unidades necesaria aquí y en el cálculo anterior de C_5.
2. El incremento de la velocidad del aire a su paso a través del turborreactor da lugar el empuje producido por éste. Un análisis detallado de las fuerzas que actúan requiere la aplicación de la segunda ley de Newton del movimiento en la forma adecuada para el volumen de control (véase la Sec. 9.12.1).

Otras aplicaciones. Otras aplicaciones de la turbina de gas incluyen la *turbohélice* y el *turboventilador*. La turbohélice mostrada en la Fig. 9.22*a* consta de una turbina de gas en la que los gases se expanden a través de la turbina hasta la presión atmosférica. El trabajo neto desarrollado se dirige a una hélice que proporciona empuje al avión. Las turbohélices son equipos de propulsión eficientes para velocidades de hasta unos 600 km/h. En el turbo-ventilador mostrado en la Fig. 9.22*b*, el núcleo del equipo es muy semejante a un turborreactor y se obtiene algo de empuje por la expansión a través de la tobera. Sin embargo, un conjunto de álabes de gran diámetro colocados en la parte frontal del motor aceleran el aire alrededor del núcleo. Este *flujo de by-pass* proporciona empuje durante el despegue, mientras que el núcleo del equipo proporciona empuje para el vuelo. Los tur-

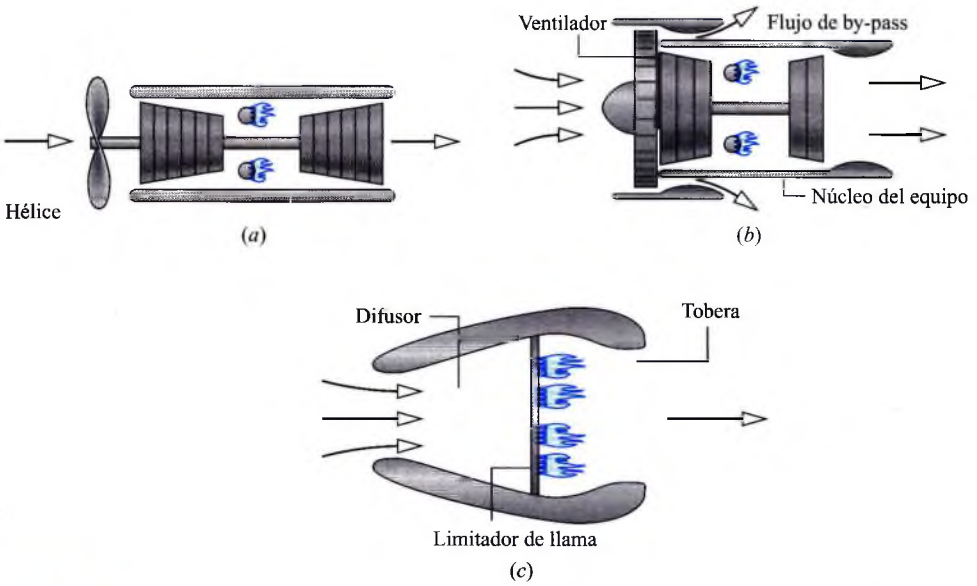


Figura 9.22 Otros ejemplos de motores para aviación. (*a*) Turbohélice. (*b*) Turboventilador. (*c*) Estatorreactor.

boventiladores se usan comúnmente para aviación comercial con velocidades de vuelo de hasta unos 1000 km/h. El estatorreactor es un motor particularmente simple que se muestra en la Fig. 9.22*c*. Este motor no requiere compresor ni turbina pues se obtiene suficiente incremento de presión por la deceleración del aire a alta velocidad que entra en el difusor (efecto dinámico). Para operar el estatorreactor, por consiguiente, el avión debe volar a alta velocidad. Los productos de combustión que salen del combustor se expansionan a través de una tobera para producir el empuje.

En cada uno de los motores mencionados hasta ahora la combustión se realiza con aire procedente de la atmósfera. Para vuelos a gran altura y viajes espaciales, donde esto ya no es posible, se pueden emplear *cohetes*. En estas aplicaciones, el combustible y el comburente (tal como oxígeno líquido) se llevan dentro de la nave. El empuje se desarrolla cuando los gases a alta presión obtenidos en la combustión se expansionan a través de la tobera y se descargan desde el cohete.

9.10 CICLO COMBINADO TURBINA DE GAS-CICLO DE VAPOR

ciclo de potencia combinado

Los ***ciclos de potencia combinados*** se basan en la unión de dos ciclos de potencia tales que el calor descargado por uno de los ciclos se utiliza parcial o totalmente como calor absorbido por el otro ciclo. El ciclo binario introducido en la Sec. 8.5 es un ejemplo de un ciclo de potencia combinado. En esta sección se considera el ciclo combinado turbina de gas-ciclo de vapor.

La corriente de escape en la salida de una turbina de gas está a una temperatura relativamente alta. Una forma de aprovechar este flujo de gas, para mejorar la utilización del combustible, es mediante el uso de un regenerador que permite precalentar el aire entre el compresor y el combustor con el gas de escape de la turbina (Sec. 9.7). Otro método lo

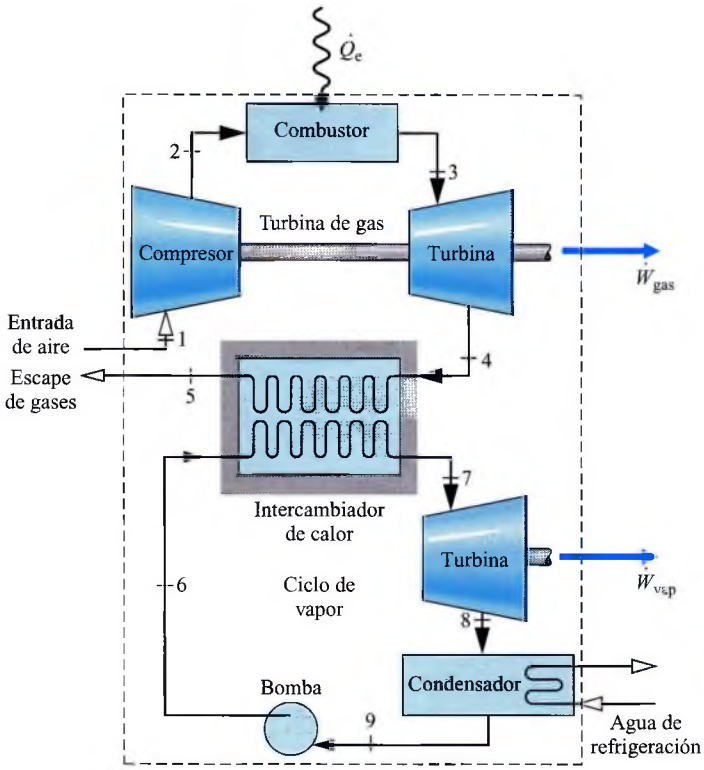


Figura 9.23 Central de ciclo combinado turbina de gas-ciclo de vapor.

proporciona el ciclo combinado que se muestra en la Fig. 9.23, constituido por un ciclo de turbina de gas y un ciclo de potencia de vapor. Los dos ciclos de potencia se acoplan de tal manera que el calor absorbido por el ciclo de vapor se obtiene del ciclo de turbina de gas, denominado ***ciclo superior.***

ciclo superior

El ciclo combinado tiene la absorción de calor a la alta temperatura media de la turbina de gas y la cesión de calor a la temperatura baja del ciclo de vapor, y así el rendimiento térmico es mayor que el de cualquiera de los ciclos individuales. Los ciclos combinados resultan económicamente rentables para muchas aplicaciones y están siendo utilizados en todo el mundo por las compañías eléctricas.

Con referencia a la Fig. 9.23, el rendimiento térmico del ciclo combinado es

$$\eta = \frac{\dot{W}_{gas} + \dot{W}_{vap}}{\dot{Q}_e} \tag{9.28}$$

donde $\dot{W}_{gas}$ es el trabajo *neto* desarrollado por la turbina de gas, $\dot{W}_{vap}$ es el trabajo *neto* desarrollado por el ciclo de vapor y $\dot{Q}_e$ es el calor *total* transferido al ciclo combinado, incluido el calor adicional transferido, si lo hay, para sobrecalentar el vapor antes de la turbina. La evaluación de las cantidades que aparecen en la Ec. 9.28 se realiza con los procedimientos descritos en las secciones de ciclos de vapor y turbina de gas.

La energía transferida por el ciclo de gas al ciclo de vapor del sistema de la Fig. 9.23 se obtiene aplicando los balances de masa y energía al volumen de control que contiene al

intercambiador de calor. Para funcionamiento en estado estacionario, ignorando el calor transferido al ambiente y no considerando cambios significativos en la energía potencial y cinética, el resultado es

$$\dot{m}_v(h_7 - h_6) = \dot{m}_a(h_4 - h_5) \tag{9.29}$$

donde $\dot{m}_a$ y $\dot{m}_v$ son los flujos másicos de gas y vapor, respectivamente.

Como se deduce de expresiones como las Ecs. 9.28 y 9.29, el comportamiento de los ciclos combinados puede analizarse con los balances de masa y energía. Para completar el análisis, sin embargo, se necesita el segundo principio para determinar el impacto de las irreversibilidades y la verdadera dimensión de las pérdidas. Entre las irreversibilidades, la más significativa es la exergía destruida por la combustión. En torno al 30% de la exergía que entra al combustor con el combustible se destruye por la irreversibilidad en la combustión. Sin embargo, no es posible calcular esta exergía destruida con un análisis de la turbina de gas en base aire-estándar y deberemos introducir otros medios en el Cap. 13 que puedan aplicarse a este objetivo.

El siguiente ejemplo muestra el uso de los balances de masa y energía, del segundo principio y de los datos se propiedades para analizar el comportamiento de los ciclos combinados.

Ejemplo 9.13

PROBLEMA BALANCE EXERGÉTICO DE UN CICLO COMBINADO

Una central de ciclo combinado gas-vapor produce una potencia neta de 45 MW. El aire entra al compresor de la turbina de gas a 100 kPa y 300 K, y se comprime a 1200 kPa. El rendimiento isoentrópico del compresor es 84%. Las condiciones a la entrada de la turbina son 1200 kPa y 1400 K. EL aire se expande a través de la turbina, que tiene un rendimiento isoentrópico del 88%, a una presión de 100 kPa. El aire pasa a continuación por el intercambiador común de calor y, finalmente, se expulsa a 400 K. El vapor entra a la turbina del ciclo de vapor a 8 MPa, 400°C, y se expande hasta la presión del condensador, 8 kPa. El agua entra en la bomba como líquido saturado a 8 kPa. La turbina y la bomba del ciclo de vapor tienen rendimientos isoentrópicos del 90% y el 80%, respectivamente.

(a) Determine los flujos másicos de aire y vapor, cada uno en kg/s, y la potencia neta desarrollada por la turbina de gas y el ciclo de vapor, cada una en MW.

(b) Desarrolle y analice la contabilidad completa del crecimiento *neto* de exergía cuando el aire atraviesa el combustor. Analice el resultado.

Tome $T_0 = 300$ K, $p_0 = 100$ kPa.

SOLUCIÓN

Conocido: Una central de ciclo combinado gas-vapor funciona en estado estacionario con una potencia neta conocida. Se especifican las presiones y temperaturas de trabajo. Turbinas, compresor y bomba tiene también sus rendimientos definidos.

Se debe hallar: Los flujos másicos de aire y vapor, cada uno en kg/s, y la potencia neta desarrollada por la turbina de gas y el ciclo de vapor, cada una en MW. También se debe hallar la contabilidad completa del aumento neto de exergía cuando el aire atraviesa el combustor y analizar el resultado.

Datos conocidos y diagramas:

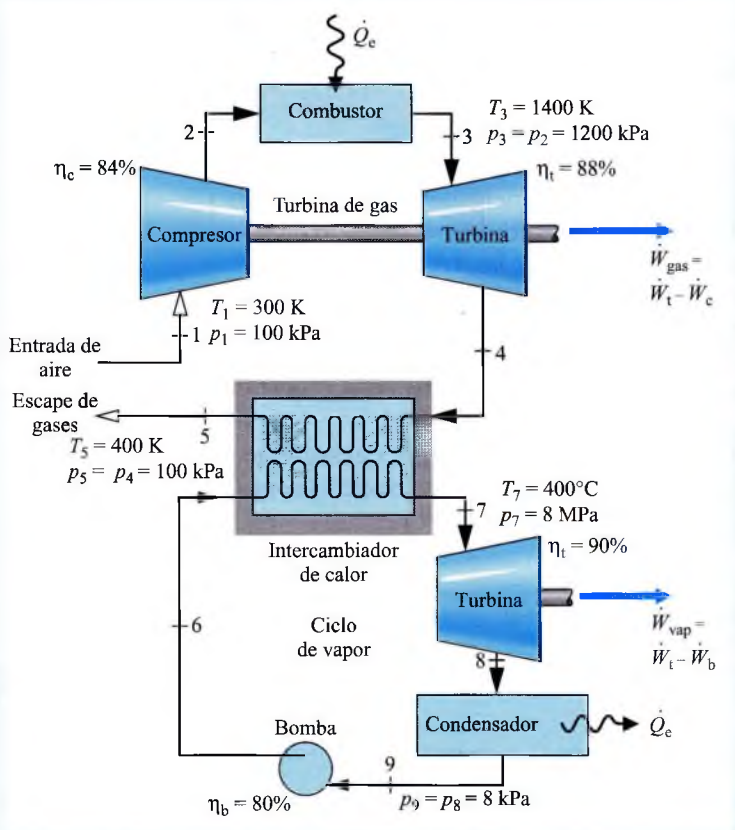


Figura E.9.13

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente se analiza como un volumen de control en estado estacionario.
2. Turbinas, compresor, bomba e intercambiador común funcionan adiabáticamente.
3. Los efectos de las energías cinética y potencial no se tienen en cuenta.
4. No hay pérdidas de presión en el flujo a lo largo del combustor, intercambiador y condensador.
5. La turbina de gas se analiza con el análisis aire-estándar.
6. $T_0 = 300$ K, $p_0 = 100$ kPa.

Análisis:

Las propiedades dadas en la tabla siguiente se determinan con los procedimientos explicados en los Ejemplos de los Caps. 8 y 9. Los detalles se dejan como ejercicio.

Turbina de gas			Ciclo de vapor		
Estado	***h*** **(kJ/kg)**	**s° (kJ/kg·K)**	**Estado**	***h*** **(kJ/kg)**	**s° (kJ/kg·K)**
1	300,19	1,7020	6	183,96	0,5975
2	669,79	2,5088	7	3138,30	6,3634
3	1515,42	3,3620	8	2104,74	6,7282
4	858,02	2,7620	9	173,88	0,5926
5	400,98	1,9919			

(a) Para determinar los flujos másicos de vapor, $\dot{m}_v$, y de aire, $\dot{m}_g$, empezaremos aplicando los balances de masa y energía al intercambiador común de interconexión para obtener

$$0 = \dot{m}_g (h_4 - h_5) + \dot{m}_v (h_6 - h_7)$$

o

$$\frac{\dot{m}_v}{\dot{m}_g} = \frac{h_4 - h_5}{h_7 - h_6} = \frac{858{,}02 - 400{,}98}{3138{,}3 - 183{,}96} = 0{,}1547$$

Los balances de masa y energía aplicados al ciclo de turbina de gas y al ciclo de vapor dan una potencia neta producida por cada uno, respectivamente

$$\dot{W}_{gas} = \dot{m}_g [(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)]$$
$$\dot{W}_{vap} = \dot{m}_v [(h_7 - h_8) - (h_6 - h_9)]$$

Con $\dot{W}_{net} = \dot{W}_{gas} + \dot{W}_{vap}$

$$\dot{W}_{net} = \dot{m}_g \left\{ \left[(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1) \right] + \frac{\dot{m}_v}{\dot{m}_g} \left[(h_7 - h_8) - (h_6 - h_9) \right] \right\}$$

Despejando $\dot{m}_g$ y sustituyendo $\dot{W}_{net} = 45$ MW $= 45\,000$ kJ/s y $\dot{m}_v/\dot{m}_a = 0{,}1547$, obtenemos

$$\dot{m}_g = \frac{45000 \text{ kJ/s}}{\{[(1542{,}42 - 858{,}02) - (669{,}79 - 300{,}19)] + 0{,}1547\,[(3138{,}3 - 2104{,}74) - (183{,}96 - 173{,}88)]\} \text{ kJ/kg}} = 100{,}87 \text{ kg/s}$$

y

$$\dot{m}_v = (0{,}1547)\,\dot{m}_g = 15{,}6 \text{ kg/s}$$

Con estos valores para los flujos másicos y con las entalpías específicas de la tabla superior, la potencia neta desarrollada por cada uno de los ciclos es

$$\dot{W}_{gas} = \left(100{,}87 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)\left(287{,}8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)\left|\frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}}\right| = 29{,}03 \text{ MW}$$

$$\dot{W}_{vap} = \left(15{,}6 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)\left(1023{,}5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)\left|\frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}}\right| = 15{,}97 \text{ MW}$$

(b) El incremento *neto* de exergía cuando el aire pasa a través del combustor es (Ec. 7.36)

$$\begin{aligned} \dot{A}_{f3} - \dot{A}_{f2} &= \dot{m}_g [h_3 - h_2 - T_0 (s_3 - s_2)] \\ &= \dot{m}_g [h_3 - h_2 - T_0 (s_3^\circ - s_2^\circ - R \ln p_3 / p_2)] \end{aligned}$$

Aplicando la 4ª consideración, tenemos

$$\begin{aligned} \dot{A}_{f3} - \dot{A}_{f2} &= \dot{m}_g \left[h_3 - h_2 - T_0 \left(s_3^\circ - s_2^\circ - R \ln \frac{p_3^{\,0}}{p_2} \right) \right] \\ &= \left(100{,}87 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}\right)\left[(1515{,}42 - 669{,}79) \frac{\text{kJ}}{\text{s}} - 300 \text{ K } (3{,}3620 - 2{,}5088) \frac{\text{kJ}}{\text{kg·K}} \right] \\ &= 59{,}480 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \left| \frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}} \right| = 59{,}48 \text{ MW} \end{aligned}$$

La exergía neta que se lleva el flujo de aire expulsado en 5 es

$$\dot{A}_{f5} - \dot{A}_{f1} = \dot{m}_g \left[h_5 - h_1 - T_0 \left(s_5^\circ - s_1^\circ - R \ln \frac{\overset{0}{\cancel{p_5}}}{p_1} \right) \right]$$

$$= \left(100{,}87 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right) \left[(400{,}98 - 300{,}19) - 300 \text{ K} \, (1{,}9919 - 1{,}7020) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) \left| \frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}} \right| \right]$$

$$= 1{,}39 \text{ MW}$$

La exergía neta que se cede al atravesar el agua el condensador es

$$\dot{A}_{f8} - \dot{A}_{f9} = \dot{m}_v \left[h_8 - h_9 - T_0 \left(s_8 - s_9 \right) \right]$$

$$= \left(15{,}6 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right) \left[(2104{,}74 - 173{,}88) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 300 \text{ K} \, (6{,}7282 - 0{,}5926) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg·K}} \right) \left| \frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}} \right| \right]$$

$$= 1{,}41 \text{ MW}$$

Los flujos de exergía destruida por la turbina, compresor, turbina de vapor, bomba e intercambiador común se calculan utilizando $\dot{A}_d = T_0 \, \dot{\sigma}_{vc}$, respectivamente como sigue:

Turbina de aire:

$$\dot{A}_d = \dot{m}_g T_0 \left(s_4 - s_3 \right)$$

$$= \dot{m}_g T_0 \left(s_4^\circ - s_3^\circ - R \ln \frac{p_4}{p_3} \right)$$

$$= \left(100{,}87 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right) (300 \text{ K}) \left[(2{,}7620 - 3{,}3620) \frac{\text{kJ}}{\text{kg·K}} - \left(\frac{8{,}314}{28{,}97} \frac{\text{kJ}}{\text{kg·K}} \right) \ln \left(\frac{100}{1200} \right) \right] \left| \frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}} \right|$$

$$= 3{,}42 \text{ MW}$$

Compresor:

$$\dot{A}_d = \dot{m}_g T_0 \left(s_2 - s_1 \right)$$

$$= \dot{m}_g T_0 \left(s_2^\circ - s_3^\circ - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$= \left(100, 87 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right) (300 \text{ K}) \left[(2{,}5088 - 1{,}7020) \frac{\text{kJ}}{\text{kg·K}} - \left(\frac{8{,}314}{28{,}97} \frac{\text{kJ}}{\text{kg·K}} \right) \ln \left(\frac{1200}{100} \right) \right] \left| \frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}} \right|$$

$$= 2{,}83 \text{ MW}$$

Turbina de vapor:

$$\dot{A}_d = \dot{m}_v T_0 \left(s_8 - s_7 \right)$$

$$= (15{,}6)(300)(6{,}7282 - 6{,}3634) \left| \frac{1}{10^3} \right|$$

$$= 1{,}71 \text{ MW}$$

Bomba:

$$\dot{A}_d = \dot{m}_v T_0 \left(s_6 - s_9 \right)$$

$$= (15{,}6)(300)(0{,}5975 - 0{,}5926) \left| \frac{1}{10^3} \right|$$

$$= 0{,}02 \text{ MW}$$

Intercambiador de calor:

$$\dot{A}_d = T_0 [\dot{m}_g (s_5 - s_4) + \dot{m}_v (s_7 - s_6)]$$

$$= (300\ \text{K})\left[\left(100{,}87\ \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)(1{,}9919 - 2{,}7620)\ \frac{\text{kj}}{\text{kg·K}} + \left(15{,}6\ \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)(6{,}3634 - 0{,}5975)\ \frac{\text{kj}}{\text{kg·K}}\right]\left|\frac{1\ \text{MW}}{10^5\ \text{kJ/s}}\right|$$

$$= 3{,}68\ \text{MW}$$

2 Los resultados se resumen en el siguiente *balance contable* para la exergía en términos de valores de flujos:

Incremento neto de exergía del gas cuando atraviesa el combustor:	59,48 MW	100%	(70%)[a]
Disposición de la exergía:			
• Potencia neta desarrollada			
ciclo de turbina de gas	29,03 MW	48,8%	(34,2%)
ciclo de vapor	15,97 MW	26,8%	(18,8%)
Subtotal	45,00 MW	75,6%	(53,0%)
• Exergía neta perdida			
con los gases expulsados (estado 5)	1,39 MW	2,3%	(1,6%)
por el agua que atraviesa el condensador	1,41 MW	2,4%	(1,7%)
• Destrucción de exergía			
turbina de gas	3,42 MW	5,7%	(4,0%)
compresor	2,83 MW	4,8%	(3,4%)
turbina de vapor	1,71 MW	2,9%	(2,0%)
bomba	0,02 MW	—	—
intercambiador de calor	3,68 MW	6,2%	(4,3%)

a. Estimación basada en la exergía del combustible. Para comentarios véase nota 2.

Los subtotales dados en la tabla bajo la cabecera *potencia neta desarrollada* indican que el ciclo combinado es eficaz para transformar la exergía suministrada en potencia. La tabla también indica el significado relativo del término destrucción de exergía en cada equipo, así como el significado relativo del término pérdidas de exergía. Finalmente, la tabla indica que la exergía destruida supera la cuantía de las pérdidas de exergía.

---

1 Se deja como ejercicio el desarrollo de expresiones apropiadas para los flujos de entropía generada en cada uno de los equipos.

2 En esta hoja de contabilidad de la exergía, los porcentajes en paréntesis son estimaciones basadas en el valor de la exergía del combustible. Aunque la combustión es la más importante de las fuentes de irreversibillidad, la destrucción de exergía no puede calcularse mediante el análisis convencional de aire estándar. Los cálculos de la exergía destruida en la combustión (Cap. 13) indican que, aproximadamente, el 30% de la exergía que entra con el combustible al combustor se destruirá dejando el restante 70% disponible para su uso. Por tanto, 59,48 MW como valor de la exergía recibida por el aire a su paso por el combustor corresponde al 70% de la exergía del combustible. Los otros porcentajes entre paréntesis se obtienen multiplicando los correspondientes porcentajes, basados en el incremento de exergía al paso del aire por el combustor, por el factor 0,7. Los valores entre paréntesis de la tabla dan una imagen más precisa del comportamiento de un ciclo combinado porque tienen en cuenta la irreversibilidad de la combustión.

9.11 LOS CICLOS ERICSSON Y STIRLING

Combinando refrigeración, recalentamiento y regeneración se obtienen incrementos significativos en el rendimiento de una planta de turbina de gas. Hay un límite económico en el número de etapas que pueden emplearse y normalmente no son más de dos o tres. Sin embargo, resulta instructivo considerar la situación cuando el número de etapas de refrigeración y recalentamiento llega a ser indefinidamente grande. La Fig. 9.24*a* muestra un ciclo *ideal* regenerativo de turbina de gas con varias etapas de compresión y expansión y un regenerador cuya eficiencia es del 100%. Se supone que cada refrigerador lleva el fluido de trabajo hasta la temperatura T_F en la entrada de la primera etapa de compresión y cada recalentador devuelve el fluido de trabajo a la temperatura T_C en la primera etapa de la turbina. El regenerador permite que el calor absorbido por el proceso 2-3 se obtenga del calor cedido por el proceso 4-1. Consecuentemente, todo el calor absorbido *externamente* lo es en la serie de recalentadores y todo el calor cedido al entorno lo será en la serie de refrigeradores. En el límite, cuando se emplearan un número infinito de etapas de recalentamiento y refrigeración, la absorción total de calor tendría lugar cuando el fluido de trabajo estuviera a la temperatura más alta, T_C, y la cesión total cuando el fluido de trabajo estuviera a su menor temperatura, T_F. El ciclo límite, mostrado en la Fig. 9.24*b*, se llama ***ciclo Ericsson.*** Puesto que se supone la ausencia de irreversibilidades y todo el calor es absorbido y cedido isotérmicamente, el rendimiento térmico del ciclo Ericsson es igual que el de *cualquier* ciclo reversible que opera absorbiendo calor a la temperatura T_C y cediéndolo a la temperatura T_F : $\eta_{máx} = 1 - (T_F/T_C)$. Esta expresión se aplicó antes para evaluar el rendimiento térmico de un motor de Carnot. Aunque los detalles del ciclo Ericsson difieren del ciclo de Carnot, ambos ciclos tienen el mismo valor de rendimiento térmico cuando operan entre las temperaturas T_C y T_F.

ciclo Ericsson

Ciclo Stirling. Otro ciclo que emplea un regenerador es el ciclo *Stirling*, mostrado en los diagramas *p-v* y *T-s* de la Fig. 9.25. El ciclo consta de cuatro procesos internamente reversibles en serie: compresión isoterma desde el estado 1 hasta el estado 2 a temperatura T_F, calentamiento a volumen constante desde el estado 2 al estado 3, expansión isoterma desde el estado 3 al estado 4 a temperatura T_C y enfriamiento a volumen constante desde

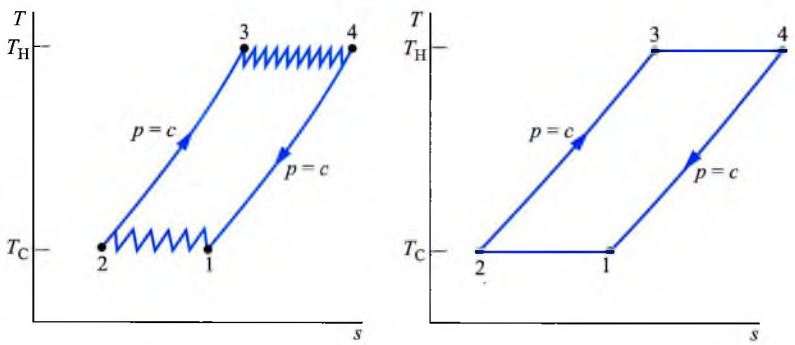


Figura 9.24 Ciclo Ericsson como caso límite de turbina de gas ideal que opera con compresión multietapa con refrigeración, expansión multietapa con recalentamiento y regeneración.

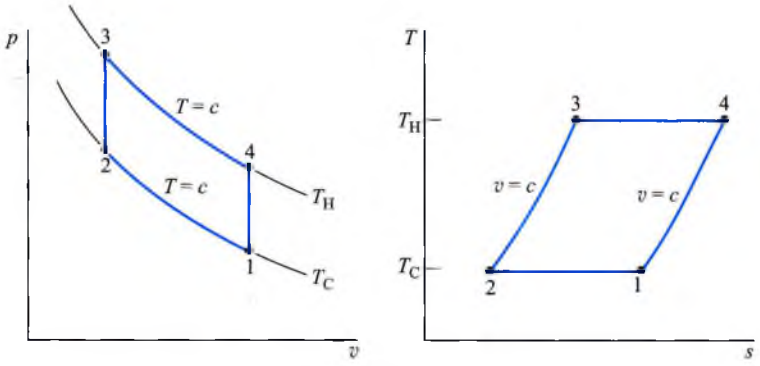


Figura 9.25 Diagramas p-v y T-s del ciclo Stirling.

el estado 4 al estado 1 para completar el ciclo. Un regenerador cuya eficiencia es del 100% permite que el calor cedido durante el proceso 4-1 sea utilizado para ser absorbido en el proceso 2-3. Por lo tanto, todo el calor absorbido del exterior por el fluido de trabajo tiene lugar en el proceso isotermo 3-4 y todo el calor cedido al entorno ocurre en el proceso 1-2. Se concluye, por consiguiente, que el rendimiento térmico del ciclo Stirling viene dado por la misma expresión que en los ciclos de Carnot y Ericsson.

Los ciclos Ericsson y Stirling tienen, sobre todo, interés teórico como ejemplos de ciclos que exhiben el mismo rendimiento térmico que el ciclo de Carnot. Sin embargo, en los últimos años se ha estudiado un motor real del tipo cilindro-pistón que opera con un ciclo regenerativo cerrado cuyo funcionamiento es similar al ciclo Stirling. Este motor se conoce como ***motor Stirling***. El motor Stirling ofrece la oportunidad de alta eficiencia junto con la reducción de emisiones de productos de combustión, debido a que la combustión tiene lugar externamente y no dentro del cilindro como en motores de combustión interna de encendido por chispa y por compresión. En el motor Stirling, la energía se transfiere al fluido de trabajo por los productos de combustión, que se mantienen separados. Por tanto es un motor de combustión *externa*.

motor Stirling

FLUJO COMPRESIBLE EN TOBERAS Y DIFUSORES

En muchas aplicaciones interesantes en ingeniería los gases se mueven a velocidades altas y se producen cambios de densidad apreciables. Los flujos a través de toberas y difusores de los motores a propulsión discutidos en la Sec. 9.9 son ejemplos importantes. Otros ejemplos son los flujos a través de túneles de viento, conductos de derrame y eyectores de vapor. Estos flujos se conocen como ***flujos compresibles***. En esta parte del capítulo se introducen algunos de los principios implicados en el análisis de flujos compresibles.

flujos compresibles

9.12 ASPECTOS PRELIMINARES DEL FLUJO COMPRESIBLE

Los conceptos que se introducen en esta sección juegan un papel importante en el estudio de flujos compresibles. La ecuación del momento se introduce en una forma aplicable al análisis del volumen de control en estado estacionario. Se define también la velocidad del sonido y se discuten los conceptos de número de Mach y estado de remanso.

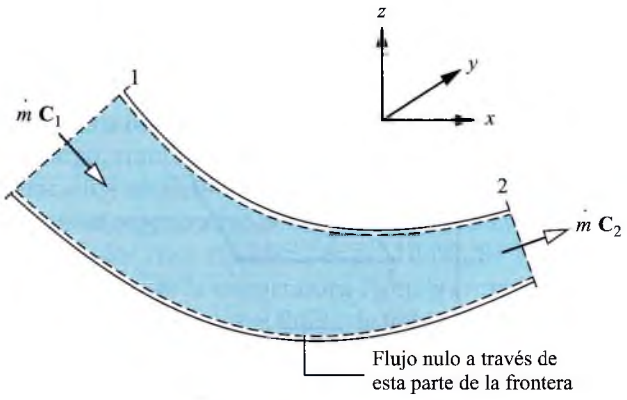


Figura 9.26 Volumen de control en estado estacionario, con una entrada y una salida, en el que se indican las transferencias de momento que acompañan al flujo de masa.

9.12.1 ECUACIÓN DEL MOMENTO PARA FLUJO UNIDIMENSIONAL ESTACIONARIO

El análisis de flujos compresibles precisa de los principios de conservación de masa y energía, del segundo principio de la Termodinámica y de las relaciones entre las variables termodinámicas del flujo de gas. Además, también se necesita la segunda ley de Newton del movimiento. La aplicación de la segunda ley de Newton del movimiento a un sistema de masa fija (sistema cerrado) toma la forma familiar

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}$$

donde $\mathbf{F}$ es la resultante de las fuerzas que actúan *sobre* un sistema de masa m y $\mathbf{a}$ es la aceleración. El objetivo de esta discusión es introducir la segunda ley de Newton del movimiento en forma adecuada para el estudio de los volúmenes de control que se considerarán en los apartados siguientes.

Consideremos el volumen de control mostrado en la Fig. 9.26, que tiene una sola entrada, designada por 1, y una sola salida, designada por 2. El flujo se considera unidimensional en estas posiciones. Los balances de energía y entropía para este volumen de control contabilizan los términos de energía y entropía transferidos, respectivamente, a la entrada y salida. El momento también puede entrar o salir del volumen de control con las entradas y salidas y tal transferencia se contabiliza como

$$\left[\begin{array}{c}\text{momento transferido por unidad de tiempo,}\\ \text{hacia o desde el volumen de control}\\ \text{acompañando al flujo másico}\end{array}\right] = \dot{m}\,\mathbf{C} \qquad (9.30)$$

En esta expresión, el momento por unidad de flujo másico que atraviesa los límites del volumen de control viene dado por el vector velocidad $\mathbf{C}$. De acuerdo con el modelo de flujo unidimensional, el vector es normal a la sección de entrada o salida y orientado en la dirección del flujo.

Puesta en palabras, la segunda ley de Newton del movimiento para el volumen de control es

$$\begin{bmatrix}\text{variación del momento}\\ \text{contenido dentro}\\ \text{del volumen de control}\\ \text{por unidad de tiempo}\end{bmatrix} = \left[\begin{bmatrix}\text{resultante de las fuerzas}\\ \text{que actúan sobre}\\ \text{el volumen de control}\end{bmatrix}\right] + \begin{bmatrix}\text{balance neto del momento}\\ \text{transferido al volumen}\\ \text{de control acompañando}\\ \text{a los flujos de masa}\end{bmatrix}$$

En estado estacionario, la cantidad total de momento contenido en el volumen de control es constante con el tiempo. Consecuentemente, al aplicar la segunda ley de Newton del movimiento a volúmenes de control en estado estacionario, será necesario considerar solamente el momento que acompaña a las corrientes de materia de entrada y salida y las fuerzas que actúan sobre el volumen de control. De la ley de Newton resulta que la fuerza resultante **F** que actúa sobre el volumen de control es igual a la diferencia entre los flujos de momento que salen y entran en el volumen de control acompañando al flujo másico. Esto se expresa con la ***ecuación del momento***:

$$\mathbf{F} = \dot{m}_2 \mathbf{C}_2 - \dot{m}_1 \mathbf{C}_1 = \dot{m}(\mathbf{C}_2 - \mathbf{C}_1) \qquad (9.31)$$ *ecuación del momento*

Dado que en régimen estacionario $\dot{m}_2 = \dot{m}_1$, el flujo másico se designa comúnmente en esta expresión como $\dot{m}$. La fuerza resultante incluye las fuerzas debidas a la presión que actúa a la entrada y salida, las fuerzas que actúan sobre una parte de los límites del sistema sin transferencia de masa y la fuerza gravitatoria. La expresión de la segunda ley de Newton del movimiento dada por la Ec. 9.31 es suficiente para las discusiones siguientes. En textos de Mecánica de fluidos pueden encontrarse formulaciones más generales para el volumen de control.

9.12.2 VELOCIDAD DEL SONIDO Y NÚMERO DE MACH

Una onda sonora es una pequeña perturbación de la presión que se propaga a través de gases, líquidos o sólidos a una velocidad c que depende de las propiedades del medio. En esta sección se obtiene una expresión que relaciona la *velocidad del sonido,* o velocidad sónica, con otras propiedades. La velocidad del sonido es una propiedad importante en el estudio de flujos compresibles.

Modelo para ondas de presión. Nos vamos a referir a la Fig. 9.27*a*, que muestra una onda de presión moviéndose hacia la derecha con una velocidad de magnitud c. La onda se genera por un desplazamiento pequeño del pistón. Como muestra la figura, la presión, la densidad y la temperatura en la región a la izquierda de la posición de la onda han sido modificadas respecto a los valores del fluido no afectado a la derecha de la onda, designados simplemente como p, ρ y T. Después del paso de la onda, el fluido a su izquierda se encuentra en movimiento estacionario con una velocidad de magnitud $\Delta\mathbf{C}$.

La Fig. 9.27*a* muestra el frente de onda desde el punto de vista de un observador estático. Es posible analizar esta situación desde el punto de vista de un observador que se mueve con la onda, como muestra la Fig. 9.27*b*. Adoptando este punto de vista se aplica el análisis al volumen de control en situación estacionaria, identificado en la figura. Para el observador que está en reposo respecto a la onda, el fluido a la derecha del frente de onda aparece moviéndose con velocidad c, presión p, densidad ρ y temperatura T y el fluido a la izquierda se mueve con velocidad $c - \Delta C$, presión $p + \Delta p$, densidad $\rho + \Delta\rho$ y temperatura $T + \Delta T$.

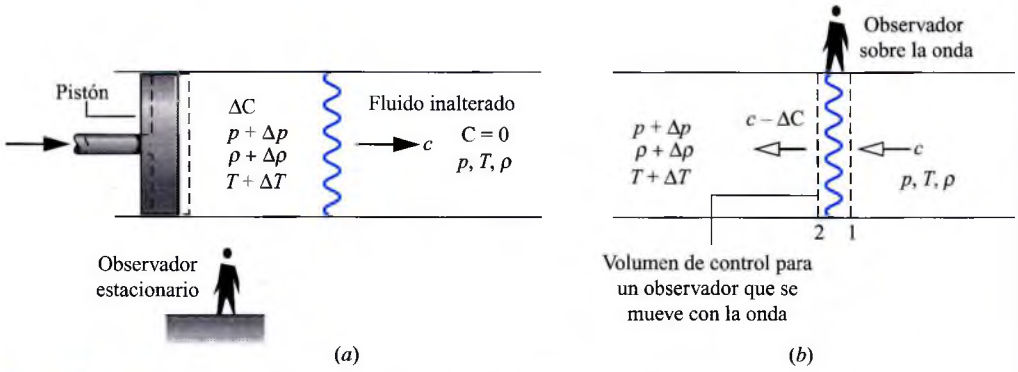


Figura 9.27 Análisis de la propagación de una onda sonora. *(a)* Propagación de una presión de onda a través de un fluido en reposo, respecto a un observador estático. *(b)* Observador que se mueve con la onda.

En situación estacionaria, el principio de conservación de la masa para el volumen de control se reduce a $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$, o

$$\rho A c = (\rho + \Delta\rho)\, A(c - \Delta C)$$

O bien, reagrupando,

$$0 = c\Delta\rho - \rho\Delta C - \Delta\rho\Delta C \quad (9.32)$$

La perturbación es suficientemente débil de modo que el tercer término del segundo miembro de la Ec. 9.32 se puede ignorar, quedando

$$\Delta C = (c/\rho)\, \Delta\rho \quad (9.33)$$

Ahora, la ecuación del momento, Ec. 9.31, se aplica al volumen de control considerado. Como el espesor de la onda es pequeño, se ignoran las fuerzas de rozamiento con la pared. También se ignora el efecto de la gravedad. Así, las fuerzas significativas que actúan sobre el volumen de control en la dirección del flujo son las fuerzas debidas a las presiones de entrada y salida. Con estas idealizaciones, la componente de la ecuación del momento en la dirección del flujo se reduce a

$$\begin{aligned} pA - (p + \Delta p)A &= \dot{m}(c - \Delta C) - \dot{m}c \\ &= \dot{m}(c - \Delta C - c) \\ &= (\rho A c)(-\Delta C) \end{aligned}$$

o

$$\Delta p = \rho c\, \Delta C \quad (9.34)$$

Combinando las Ecs. 9.33 y 9.34 y despejando c

$$c = \sqrt{\frac{\Delta p}{\Delta \rho}} \quad (9.35)$$

Ondas sonoras. Para ondas sonoras, las variaciones de presión, densidad y temperatura al paso de la onda son muy pequeñas. Así, la relación $\Delta p/\Delta\rho$ en la Ec. 9.35 se puede interpretar como la derivada de la presión con respecto a la densidad al paso de la onda. Además, la experiencia indica que la relación entre la presión y la densidad al paso de una onda sonora es casi *isoentrópica.* La expresión para la ***velocidad del sonido*** será, entonces

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s} \tag{9.36a}$$

velocidad del sonido

o en términos de volumen específico

$$c = \sqrt{-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s} \tag{9.36b}$$

La velocidad del sonido es una propiedad intensiva cuyo valor depende del estado del medio a través del cual se propaga el sonido. Aunque hemos supuesto que el sonido se propaga isoentrópicamente, el medio puede estar sometido a cualquier proceso.

En la Sec. 11.5 se dan métodos para evaluar la velocidad del sonido c para gases, líquidos y sólidos. Se considera aquí el caso especial de un gas ideal porque se utiliza extensamente en el resto del capítulo. La relación entre la presión y el volumen específico de un gas ideal para entropía constante es pv^k = constante, donde k es la relación de calores específicos. Entonces, $(\partial p/\partial v)_s = -kp/v$, y la Ec. 9.36b da $c = \sqrt{(kpv)}$. Con la ecuación de estado del gas ideal

$$c = \sqrt{kRT} \qquad \text{(gas ideal)} \tag{9.37}$$

Por ejemplo... para ilustrar el uso de la Ec. 9.37 vamos a calcular la velocidad del sonido en aire a 300 K y 650 K. De la Tabla A-20 a 300 K, $k = 1{,}4$. Entonces

$$c = \sqrt{1{,}4\left(\frac{8314}{28{,}97}\frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)(300\text{K})\left|\frac{1\,\text{kg}\cdot\text{m/s}^2}{1\,\text{N}}\right|} = 347\,\frac{\text{m}}{\text{s}}$$

A 650 K, $k = 1{,}37$ y $c = 506$ m/s, como puede comprobarse. ▲

Número de Match. En la discusión siguiente, la relación de la velocidad de una corriente de fluido, C, en un estado cualquiera respecto a la velocidad del sonido c en el mismo estado juega un papel importante. Esta relación se llama ***número de Mach*** M:

$$M = \frac{C}{c} \tag{9.38}$$

número de Mach

Cuando $M > 1$, el flujo se llama ***supersónico,*** cuando $M < 1$ el flujo es ***subsónico,*** y cuando $M = 1$, el flujo es *sónico.* El término *hipersónico* se utiliza para flujos con número de Mach mucho mayor que uno y el término *transónico* cuando el número de Mach es próximo a la unidad.

supersónico

subsónico

9.12.3 PROPIEDADES DE REMANSO

estado de remanso

Cuando se estudian flujos compresibles, es a menudo conveniente trabajar con propiedades evaluadas en un estado de referencia conocido como ***estado de remanso.*** El estado de remanso es el estado que se obtiene si el fluido es decelerado isoentrópicamente hasta velocidad cero. Se puede imaginar que esto tiene lugar en un difusor que opera en régimen estacionario. Por aplicación del balance de energía a tal difusor, se concluye que la entalpía en el estado de remanso asociado con un estado real en el que la entalpía específica es h y la velocidad es C viene dada por

entalpía de remanso

$$h_o = h + \frac{C^2}{2} \tag{9.39}$$

presión de remanso y temperatura de remanso

La entalpía designada aquí como h_o se llama ***entalpía de remanso.*** La presión p_o y temperatura T_o en el estado de remanso se llaman ***presión de remanso*** y ***temperatura de remanso,*** respectivamente.

9.13 FLUJO UNIDIMENSIONAL ESTACIONARIO EN TOBERAS Y DIFUSORES

Si bien el tema de flujo compresible aparece en un gran número de áreas importantes de la ingeniería, lo que sigue a continuación se refiere solamente al flujo a través de toberas y difusores. Para el estudio de otras áreas de aplicación deben consultarse otros textos que traten el flujo compresible.

En esta sección estableceremos la forma requerida por toberas y difusores para flujos subsónicos y supersónicos. Esto se realiza utilizando los principios de masa, energía, entropía y momento, junto con las relaciones entre propiedades. Además, se estudia cómo afecta el cambio en las condiciones de salida de la tobera al flujo a lo largo de la misma. La presentación acaba con el análisis de una onda de choque normal, que puede producirse en flujos supersónicos.

9.13.1 EFECTOS DEL CAMBIO DE ÁREA EN FLUJOS SUBSÓNICO Y SUPERSÓNICO

El objetivo de este análisis es establecer criterios para determinar si una tobera o difusor debe tener una forma convergente, divergente o convergente-divergente. Esta decisión se aborda utilizando ecuaciones diferenciales que relacionan las variables principales y que se obtienen utilizando los balances de masa y energía junto a las relaciones entre propiedades, como veremos a continuación.

Ecuaciones diferenciales que intervienen. Empecemos considerando un volumen de control que incluye una tobera o difusor. En funcionamiento estacionario el flujo másico es constante, entonces

$$\rho AC = \text{constante}$$

En forma diferencial

$$d(\rho AC) = 0$$

$$AC\, d\rho + \rho A\, dC + \rho C\, dA = 0$$

o dividiendo cada término por ρAC,

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{dC}{C} + \frac{dA}{A} = 0 \tag{9.40}$$

Suponiendo $\dot{Q}_{vc} = \dot{W}_{vc} = 0$ y despreciando los efectos de la energía potencial, el balance de energía nos da

$$h_2 + \frac{C_2^2}{2} = h_1 + \frac{C_1^2}{2}$$

Introduciendo la Ec. 9.39 se obtiene que las entalpías de remanso en los estados 1 y 2 son iguales: $h_{o2} = h_{o1}$. Puesto que aguas abajo de la entrada cualquier estado puede considerarse como estado 2, deben satisfacerse para cada estado las relaciones siguientes, entre la entalpía específica y la energía cinética:

$$h + \frac{C^2}{2} = h_{o1} \qquad \text{(constante)}$$

En forma diferencial tendremos

$$dh = -C\,dC \tag{9.41}$$

Esta ecuación muestra que si la velocidad crece (decrece) en la dirección del flujo, la entalpía decrece (crece) en la dirección de flujo y a la inversa.

Además de las Ecs. 9.40 y 9.41 que expresan la conservación de masa y energía, deben tenerse en cuenta las relaciones entre las propiedades. Suponiendo que el flujo evoluciona isoentrópicamente, la relación de propiedades (Ec. 6.12b)

$$T\,ds = dh - \frac{dp}{\rho}$$

se reduce a

$$dh = \frac{1}{\rho}\,dp \tag{9.42}$$

Esta ecuación evidencia que cuando la presión aumenta o disminuye en la dirección de flujo la entalpía específica cambia en el mismo sentido.

Poniendo en forma diferencial la relación $p = p(\rho, s)$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s d\rho + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_\rho ds$$

El segundo término es nulo en flujos isoentrópicos. Introduciendo la Ec. 9.36a, tendremos

$$dp = c^2\,d\rho \tag{9.43}$$

que muestra que cuando la presión crece o decrece en la dirección de flujo, la densidad cambia en el mismo sentido.

Se pueden sacar otras conclusiones combinando las ecuaciones diferenciales anteriores. Combinando las Ecs. 9.41 y 9.42 resulta

$$\frac{1}{\rho}\,dp = -C\,dC \tag{9.44}$$

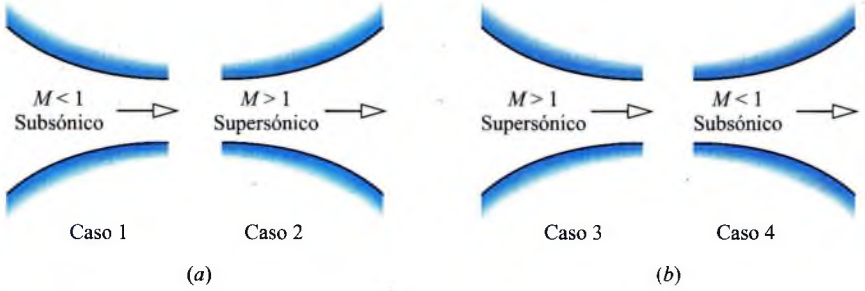


Figura 9.28 Efectos del cambio de área en flujos subsónico y supersónico. (*a*) Toberas: C crece; *h*, *p* y ρ decrecen. (*b*) Difusores: C decrece; *h*, *p* y ρ crecen.

que muestra que si la velocidad crece (decrece) en la dirección del flujo, la presión decrece (crece) en dicha dirección y a la inversa.

Eliminando *dp* entre las Ecs. 9.43 y 9.44 y combinando el resultado con la Ec. 9.40 obtenemos

$$\frac{dA}{A} = -\frac{dC}{C}\left[1 - \left(\frac{C}{c}\right)^2\right]$$

o con el *número de Mach M*

$$\frac{dA}{A} = \frac{-dC}{C}(1 - M^2) \tag{9.45}$$

Variación del área con la velocidad. La Ec. 9.45 establece cómo cambia el área al variar la velocidad. Se pueden identificar los cuatro casos siguientes

Caso 1: Tobera subsónica. $dC > 0, M < 1 \Rightarrow dA < 0$: El conducto *converge* en la dirección del flujo.

Caso 2: Tobera supersónica. $dC > 0, M > 1 \Rightarrow dA > 0$: El conducto *diverge* en la dirección del flujo.

Caso 3: Difusor supersónico. $dC < 0, M > 1 \Rightarrow dA < 0$: El conducto *converge* en la dirección del flujo.

Caso 4: Difusor subsónico. $dC < 0, M < 1 \Rightarrow dA > 0$: El conducto *diverge* en la dirección del flujo.

Las conclusiones que se acaban de obtener, referentes a toberas y difusores en los que la naturaleza del flujo es subsónico y supersónico, se resumen en la Fig. 9.28. En la Fig. 9.28*a* puede verse que para acelerar un fluido que fluye subsónicamente es necesario usar una tobera convergente, pero una vez que $M = 1$ sólo se consigue más aceleración con una tobera divergente. En la Fig. 9.28*b* se ve que para decelerar un fluido que fluye supersónicamente se requiere un difusor convergente, pero una vez alcanzado $M = 1$, si se quiere seguir decelerando un fluido, sólo se consigue con un difusor divergente. Este análisis sugiere que un número de Mach igual a la unidad aparece localizado en una tobera o difusor solamente donde el área es un mínimo. Esta localización del área mínima se llama ***garganta.***

garganta

El desarrollo de esta sección no ha necesitado la especificación de ninguna ecuación de estado; por tanto, las conclusiones que se han obtenido son válidas para todos los gases. Además, aunque las conclusiones se han obtenido con la restricción de flujo isoentrópico

en toberas y difusores, son, al menos cualitativamente, válidas para flujos reales, debido a que en toberas y difusores bien diseñados el flujo a través de ellos es casi isoentrópico. En la práctica se alcanzan en toberas (Sec. 6.8) rendimientos isoentrópicos superiores al 95%.

9.13.2 EFECTOS DE LA CONTRAPRESIÓN SOBRE EL FLUJO MÁSICO

En este apartado se estudia el efecto que la variación de *contrapresión* produce en el flujo másico a través de toberas. La ***contrapresión*** es la presión en la región de escape fuera de la salida de la tobera. Se analizan en primer lugar las toberas convergentes y después las toberas convergentes-divergentes.

contrapresión

Toberas convergentes. La Fig. 9.29 muestra un conducto convergente con las condiciones de remanso a la entrada, descargando en una región en la que la contrapresión p_B puede variar. Analizaremos, para la serie de casos a-e, cómo varían el flujo másico $\dot{m}$ y la presión de salida p_E en la tobera si la contrapresión decrece mientras se mantienen fijas las condiciones de entrada.

Cuando $p_B = p_S = p_o$, no hay flujo, entonces $\dot{m} = 0$. Esto corresponde al caso a de la Fig. 9.29. Si la contrapresión p_B decrece, como en los casos b y c, hay flujo a través de la tobera. Mientras el flujo es subsónico a la salida, la información sobre los cambios de las condiciones en la región de escape pueden transmitirse aguas arriba. Descensos en la contrapresión provocan crecimientos en el caudal másico y nuevas variaciones de presión dentro de la tobera. En cada instante la velocidad a través de la tobera es subsónica y la presión de salida es igual a la contrapresión. Sin embargo, el número de Mach crece

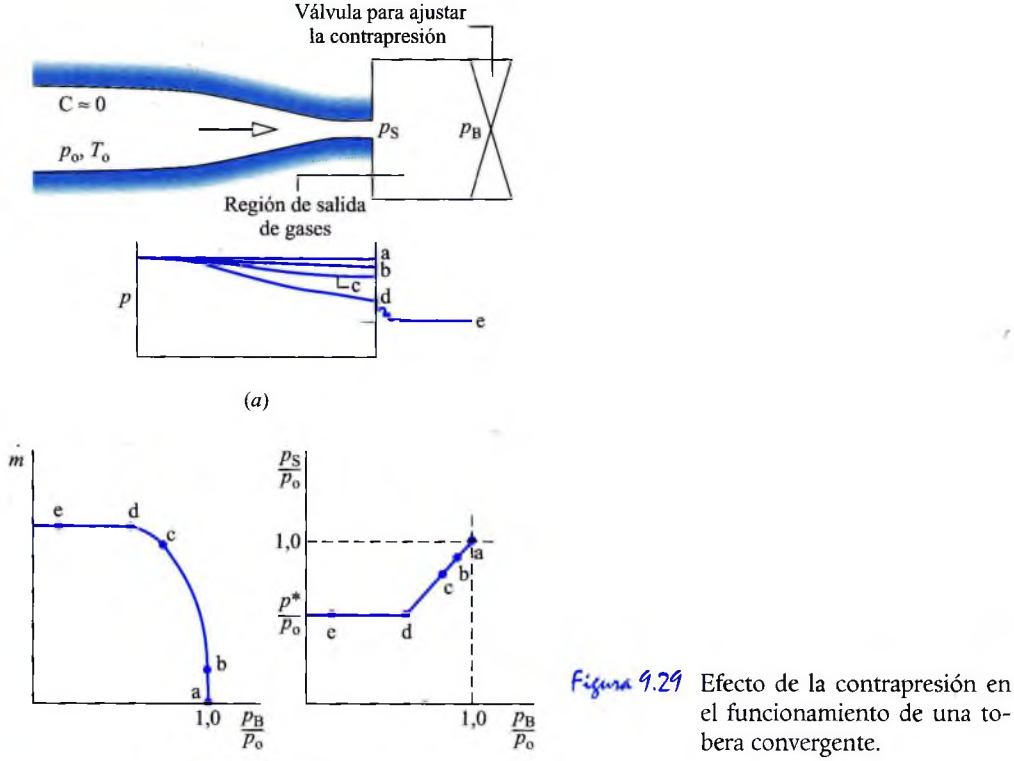


Figura 9.29 Efecto de la contrapresión en el funcionamiento de una tobera convergente.

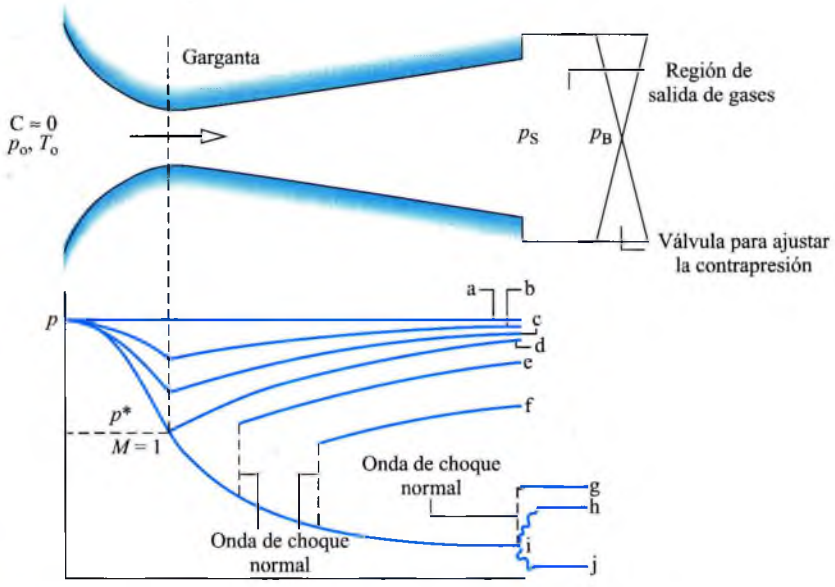


Figura 9.30 Efecto de la contrapresión en el funcionamiento de una tobera convergente-divergente.

cuando p_B decrece y se puede llegar a alcanzar un valor igual a 1 en la salida de la tobera. La presión correspondiente se denota por p^*, y recibe el nombre de *presión crítica.* Este es el caso d de la Fig. 9.29.

Recordando que el número de Mach no puede crecer por encima de la unidad en una tobera convergente, a continuación se analiza qué puede esperarse cuando la contrapresión se reduce a valores menores que p^*, tal como representa el caso e. Como la velocidad a la salida es igual a la velocidad del sonido, la información acerca de los cambios de condiciones en la región de escape ya no puede transmitirse contra la corriente pasado el plano de salida. Por lo tanto, reducciones en p_B por debajo de p^* no afectan a las condiciones del flujo en la tobera. Ninguna variación de presión afecta al caudal másico dentro de la tobera. En estas condiciones se dice que la tobera está ***estrangulada.*** Cuando una tobera está estrangulada, el flujo másico es el máximo posible para unas condiciones de remanso dadas. Para p_B menor que p^*, el flujo se expansiona fuera de la tobera hasta igualar la contrapresión más baja, como muestra el caso e de la Fig. 9.29. La variación de presión fuera de la tobera no puede predecirse utilizando el modelo de flujo unidimensional.

flujo estrangulado: tobera convergente

Toberas convergentes-divergentes. La Fig. 9.30 muestra los efectos de la variación de contrapresión sobre una tobera *convergente-divergente.* A continuación se considera la serie de casos a-j.

- Se van a discutir en primer lugar los casos designados como a, b, c y d. El caso a corresponde a $p_B = p_S = p_o$ para el que no hay flujo. Cuando la contrapresión es claramente menor que p_o (caso b), hay cierto flujo y el flujo es subsónico a través de la tobera. De acuerdo con la discusión de la Fig. 9.28, la mayor velocidad y menor presión ocurre en la garganta y la parte divergente actúa como un difusor en el que la presión crece y la velocidad decrece en la dirección del flujo. Si la contrapresión se reduce más, correspondiendo al caso c, el flujo másico y la velocidad en la garganta son mayores que antes. No obstante, el flujo permanece subsónico a lo largo del pro-

ceso y cualitativamente el mismo que en el caso b. Así como la contrapresión se reduce, el número de Mach en la garganta crece y eventualmente se obtiene un número de Mach igual a la unidad (caso d). Como antes, la mayor velocidad y menor presión aparecen en la garganta y la zona divergente actúa como un difusor subsónico. Sin embargo, dado que la velocidad en la garganta es sónica, la tobera está ahora ***estrangulada:*** se alcanza el máximo flujo másico para unas condiciones de remanso dadas. Reducciones adicionales en la contrapresión no producen un incremento en el flujo másico.

flujo estrangulado: tobera convergente-divergente

- Cuando la contrapresión se reduce más que la correspondiente al caso d, el flujo a través de la zona convergente y en la garganta no cambian. Sin embargo, las condiciones dentro de la zona divergente se alteran, como se ilustra en los casos e, f y g. En el caso e, el fluido que pasa por la garganta continúa su expansión y se transforma en supersónico en la zona divergente justo corriente abajo de la garganta, pero en una cierta localización surge un cambio brusco en las propiedades. Esto se llama onda de ***choque normal.*** Después de la onda de choque hay un incremento de presión rápido e irreversible , acompañado por un descenso rápido de flujo supersónico a subsónico. El conducto divergente, aguas abajo de la onda de choque, actúa como un difusor subsónico en el que el flujo continúa desacelerándose y la presión creciendo hasta igualar la contrapresión impuesta a la salida. Si la contrapresión se reduce más (caso f), la localización de la onda de choque se desplaza aguas abajo pero el flujo permanece cualitativamente como en el caso e. Con mayores reducciones en la contrapresión la localización de la onda de choque se aleja de la garganta, aguas abajo, hasta que se sitúa justo a la salida (caso g). En este caso, el flujo a lo largo de la tobera es isoentrópico, con flujo subsónico en la zona convergente, $M = 1$ en la garganta, y flujo supersónico en la zona divergente. Puesto que el fluido que deja la tobera pasa a través de una onda de choque, es subsónico justo aguas abajo del plano de salida.

choque normal

- Finalmente, vamos a considerar los casos h, i y j donde la contrapresión es menor que la correspondiente al caso g. En cada uno de estos casos, el flujo a lo largo de la tobera no se ve afectado. El ajuste al cambio de la contrapresión ocurre fuera de la tobera. En el caso h, la presión decrece continuamente cuando el fluido se expande isoentrópicamente a través de la tobera y crece hasta la contrapresión fuera de la tobera. La compresión que ocurre fuera de la tobera implica una *onda de choque oblicua.* En el caso i, el fluido se expande isoentrópicamente hasta la contrapresión y no hay ondas de choque ni dentro ni fuera de la tobera. En el caso j, el fluido se expande isoentrópicamente a lo largo de la tobera y se expande fuera de la tobera hasta la contrapresión a través de una *onda de expansión oblicua.* Cuando en la garganta se alcanza $M = 1$, el flujo másico queda fijado en el máximo valor para las condiciones de remanso dadas, siendo el flujo másico el mismo para las correspondientes contrapresiones desde el caso d al caso j. Las variaciones de presión fuera de la tobera provocadas por las ondas oblicuas no pueden predecirse utilizando un modelo de flujo unidimensional.

9.13.3 FLUJO A TRAVÉS DE UNA ONDA DE CHOQUE NORMAL

Se ha visto que en ciertas condiciones tiene lugar un cambio de estado rápido y brusco, llamado onda de choque, en la zona divergente de una tobera supersónica. En una onda de choque *normal* este cambio de estado tiene lugar en un plano normal a la dirección de flujo. El objetivo de esta sección es desarrollar los medios para determinar el cambio de estado que ocurre en una onda de choque normal.

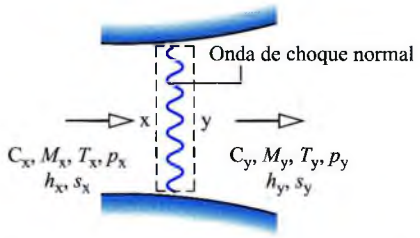


Figura 9.31 Volumen de control que encierra una onda de choque normal.

Modelo de ondas normales. En la Fig. 9.31 se muestra el volumen de control que encierra una onda de choque normal. Se supone que el volumen de control opera en régimen estacionario con $\dot{W}_{vc} = 0$, $\dot{Q}_{vc} = 0$, y efectos inapreciables de la energía potencial. El espesor de la onda de choque es muy pequeño (del orden de 10^{-5} cm). Entonces, no hay cambio significativo en el área de flujo a través de la onda de choque, aún cuando tiene lugar en un paso divergente, y las fuerzas que actúan en la pared pueden considerarse insignificantes respecto a las fuerzas debidas a la presión que actúa aguas arriba y abajo del volumen de control, denominadas x e y, respectivamente.

Los estados aguas arriba y abajo se relacionan por las siguientes ecuaciones.

Masa:

$$\rho_x C_x = \rho_y C_y \tag{9.46}$$

Energía:

$$h_x + \frac{C_x^2}{2} = h_y + \frac{C_y^2}{2} \tag{9.47a}$$

o

$$h_{ox} = h_{oy} \tag{9.47b}$$

Momento:

$$p_x - p_y = \rho_y C_y^2 - \rho_x C_x^2 \tag{9.48}$$

Entropía:

$$s_y - s_x = \dot{\sigma}_{vc}/\dot{m} \tag{9.49}$$

Cuando se combinan las Ecs. 9.46, 9.47 y 9.48 con las relaciones de propiedades para un fluido particular bajo estas consideraciones, se obtienen las condiciones corriente abajo a partir de las condiciones corriente arriba. La Ec. 9.49 establece una conclusión importante como es que el estado corriente abajo *debe* tener una entropía específica mayor que el estado corriente arriba, o sea $s_y > s_x$.

Curvas de Fanno y de Rayleigh. Las ecuaciones de masa y energía, Ecs. 9.46 y 9.47, se pueden combinar con las relaciones de propiedades de un fluido particular dando una ecuación que, representada en un diagrama *h-s*, se llama ***curva de Fanno.*** De forma similar, las ecuaciones de masa y momento, Ecs. 9.46 y 9.48, se combinan para dar una ecuación que, cuando se representa en el diagrama *h-s*, se llama ***curva de Rayleigh.*** Las curvas de Fanno y Rayleigh se han dibujado en coordenadas *h-s* en la Fig. 9.32. Se observa que los puntos de máxima entropía en cada curva, puntos a y b, corresponden a $M = 1$. También se observa que los tramos superior e inferior de cada una de las dos curvas corresponden, respectivamente, a velocidades subsónica y supersónica.

curva de Fanno

curva de Rayleigh

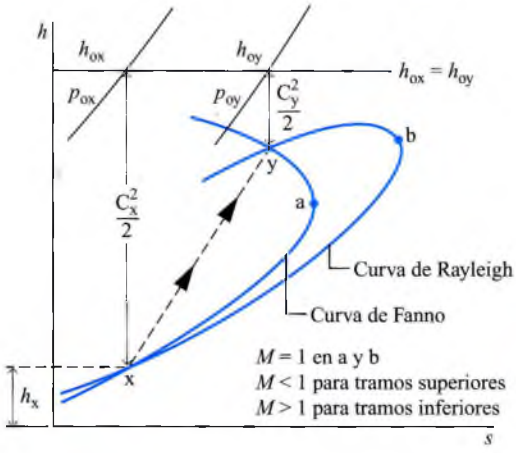


Figura 9.32 Intersección de las curvas de Fanno y de Rayleigh como una solución de las ecuaciones de la onda de choque normal.

El estado aguas abajo, y, debe satisfacer simultáneamente las ecuaciones de masa, energía y momento, por lo que dicho estado y se fija por la intersección de las curvas de Fanno y de Rayleigh que pasan por el estado x. Puesto que $s_y > s_x$, se concluye que el flujo a través de la onda de choque puede pasar solamente *de* x *a* y. Consecuentemente, la velocidad cambia de supersónica antes de la onda de choque ($M_x > 1$) a subsónica después de la onda de choque ($M_y < 1$). Esta conclusión es consistente con la discusión de los casos e, f y g de la Fig. 9.30. En la onda de choque tiene lugar un aumento significativo en la presión acompañado de un descenso en la velocidad. La Fig. 9.32 también establece los estados de remanso correspondientes a los estados aguas arriba y abajo de la onda de choque. La entalpía de remanso no cambia a través de la onda de choque, pero hay un importante descenso en la presión de remanso asociado con el proceso irreversible que ocurre en la región de la onda de choque normal.

9.14 FLUJO DE GASES IDEALES CON CALORES ESPECÍFICOS CONSTANTES EN TOBERAS Y DIFUSORES

La discusión sobre el flujo en toberas y difusores presentada en la Sec. 9.13 no exige hipótesis respecto a la ecuación de estado y por tanto los resultados obtenidos tienen validez general. La atención se dirige ahora a gases ideales con calores específicos constantes. Este caso es adecuado para resolver muchos problemas prácticos de flujos en toberas y difusores. La hipótesis de calores específicos constantes genera ecuaciones relativamente simples y compactas.

Funciones de flujo isoentrópico. Desarrollaremos ecuaciones que relacionen el estado en un fluido compresible con el estado correspondiente de remanso. Empezamos con la Ec. 9.39, que para el caso de un gas ideal con c_p constante da

$$T_o = T + \frac{C^2}{2\,c_p}$$

donde T_o es la temperatura de remanso. Introduciendo $c_p = kR/(k-1)$, junto con las Ecs. 9.37 y 9.38, la relación entre la temperatura T y el número de Mach, M, del flujo de gas y la correspondiente temperatura de remanso T_o es

$$\frac{T_o}{T} = 1 + \frac{k-1}{2} M^2 \tag{9.50}$$

Con la Ec. 6.45, la relación entre la temperatura T y la presión p de la corriente de gas y las correspondientes temperatura T_o y presión p_o de remanso es,

$$\frac{p_o}{p} = \left(\frac{T_o}{T}\right)^{k/(k-1)}$$

Introduciendo la Ec. 9.50 en esta expresión nos da

$$\frac{p_o}{p} = \left(1 + \frac{k-1}{2} M^2\right)^{k/(k-1)} \tag{9.51}$$

Aunque en un flujo particular pueden no alcanzarse realmente las condiciones sónicas, es conveniente tener una expresión que relacione el área A en una sección dada con el área A* *que sería* necesaria para tener flujo sónico ($M = 1$) con el mismo flujo másico y estado de remanso. Estas áreas se relacionan a través de

$$\rho AC = \rho^* A^* C^*$$

donde ρ^* y C^* son la densidad y velocidad, respectivamente, cuando $M = 1$. Introduciendo la ecuación de estado de gas ideal, junto con las Ecs. 9.37 y 9.38, y despejando A/A*

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M}\frac{p^*}{p}\left(\frac{T}{T^*}\right)^{1/2} = \frac{1}{M}\frac{p^*/p_0}{p/p_0}\left(\frac{T/T_0}{T^*/T_0}\right)^{1/2}$$

donde T^* y p^* son la temperatura y presión, respectivamente, cuando $M = 1$. Entonces con las Ecs. 9.50 y 9.51

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M}\left[\left(\frac{2}{k+1}\right)\left(1 + \frac{k-1}{2} M^2\right)\right]^{(k+1)/2(k-1)} \tag{9.52}$$

En la Fig. 9.33 se da la variación de A/A* respecto a M para $k = 1{,}4$. La figura muestra que hay un valor único de A/A* para cada valor de M. Sin embargo, para un valor de A/A* distinto de la unidad, hay dos posibles valores del número de Mach, uno subsónico y otro supersónico. Esto es consistente con la discusión de la Fig. 9.28, donde se estableció que se necesita un equipo convergente-divergente con una sección de área mínima para acelerar un flujo de velocidad subsónica a supersónica.

Las Ecs. 9.50, 9.51 y 9.52 proporcionan las relaciones T/T_o, p/p_o y A/A*, que pueden ser calculadas y tabuladas con el número de Mach como variable independiente para un valor dado de k. La Tabla 9.1(a) proporciona una tabulación de este tipo para $k = 1{,}4$. Esta tabla facilita el análisis de un flujo a través de toberas y difusores.

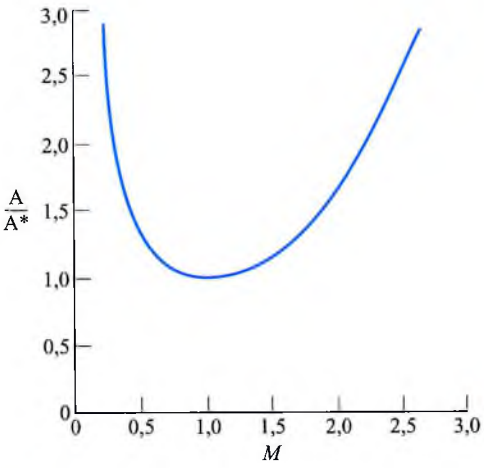


Figura 9.33 Variación de A/A* con el número de Mach, para flujo isoentrópico con $k = 1{,}4$.

Tabla 9.1 Funciones para un flujo compresible unidimensional para un gas ideal con $k = 1{,}4$.

(a) Funciones para flujo isoentrópico				(b) Funciones para una onda de choque normal				
M	T/T_o	p/p_o	A/A*	M_x	M_y	p_y/p_x	T_y/T_x	p_{oy}/p_{ox}
0	1,000 00	1,000 00	∞	1,00	1,000 00	1,0000	1,0000	1,000 00
0,10	0,998 00	0,993 03	5,8218	1,10	0,911 77	1,2450	1,0649	0,99892
0,20	0,992 06	0,972 50	2,9635	1,20	0,842 17	1,5133	1,1280	0,992 80
0,30	0,982 32	0,939 47	2,0351	1,30	0,785 96	1,8050	1,1909	0,979 35
0,40	0,968 99	0,895 62	1,5901	1,40	0,739 71	2,1200	1,2547	0,958 19
0,50	0,952 38	0, 843 02	1,3398	1,50	0,701 09	2,4583	1,3202	0,929 78
0,60	0,932 84	0,784 00	1,1882	1,60	0,668 44	2,8201	1,3880	0,895 20
0,70	0,910 75	0,720 92	1,094 37	1,70	0,640 55	3,2050	1,4583	0,855 73
0,80	0,886 52	0,656 02	1,038 23	1,80	0,616 50	3,6133	1,5316	0,812 68
0,90	0,860 58	0,591 26	1,008 23	1,90	0,595 62	4,0450	1,6079	0,767 35
1,00	9,833 33	0,528 28	1,000 00	2,00	0,577 35	4,5000	1,6875	0,720 88
1,10	0,805 15	0,468 35	1,007 93	2,10	0,561 28	4,9784	1,7704	0,674 22
1,20	0,776 40	0,412 38	1,030 44	2,20	0,547 06	5,4800	1,8569	0,628 12
1,30	0,747 38	0,360 92	1,066 31	2,30	0,534 41	6,0050	1,9468	0,583 31
1,40	0,718 39	0,314 24	1,1149	2,40	0,523 12	6,5533	2,0403	0,540 15
1,50	0,689 65	0,272 40	1,1762	2,50	0,512 99	7,1250	2,1375	0,499 02
1,60	0,661 38	0,235 27	1,2502	2,60	0,503 87	7,7200	2,2383	0,460 12
1,70	0,633 72	0,202 59	1,3376	2,70	0,495 63	8,3383	2,3429	0,423 59
1,80	0,606 80	0,174 04	1,4390	2,80	0,488 17	8,9800	2,4512	0,389 46
1,90	0,580 72	0,149 24	1,5552	2,90	0,481 38	9,6450	2,5632	0,357 73
2,00	0,555 56	0,127 80	1,6875	3,00	0,475 19	10,333	2,6790	0,328 34
2,10	0,531 35	0,109 35	1,8369	4,00	0,434 96	18,500	4,0469	0,138 76
2,20	0,508 13	0,093 52	2,0050	5,00	0,415 23	29,000	5,8000	0,061 72
2,30	0,485 91	0,079 97	2,1931	10,00	0,387 57	116,50	20,388	0,003 04
2,40	0,464 68	0,068 40	2,4031	∞	0,377 96	∞	∞	0,0

Funciones de onda de choque normal. A continuación se van a desarrollar las ecuaciones para una onda de choque normal para un gas ideal con calores específicos constantes. Para este caso partimos de la ecuación de la energía, Ec. 9.47b, que establece que no hay variación en la temperatura de remanso a lo largo de la onda de choque normal, $T_{ox} = T_{oy}$.

En esas condiciones, con la Ec. 9.50, se obtiene la siguiente expresión para la relación de las temperaturas a través de la onda de choque normal:

$$\frac{T_y}{T_x} = \frac{1 + \frac{k-1}{2} M_x^2}{1 + \frac{k-1}{2} M_y^2} \tag{9.53}$$

Reagrupando la Ec. 9.48

$$p_x + \rho_x C_x^2 = p_y + \rho_y C_y^2$$

Introduciendo la ecuación de estado de gas ideal junto con las Ecs. 9.37 y 9.38, la relación entre la presión aguas abajo de la onda de choque y la presión aguas arriba es

$$\frac{p_y}{p_x} = \frac{1 + kM_x^2}{1 + kM_y^2} \tag{9.54}$$

De forma similar, la Ec. 9.46 nos da

$$\frac{p_y}{p_x} = \sqrt{\frac{T_y}{T_x}} \cdot \frac{M_x}{M_y}$$

Si se introducen las Ecs. 9.53 y 9.54 en esta expresión, se obtiene la siguiente ecuación que relaciona los números de Mach M_x y M_y a través de la onda de choque:

$$M_y^2 = \frac{M_x^2 + \frac{2}{k-1}}{\frac{2k}{k-1} M_x^2 - 1} \tag{9.55}$$

La relación de presiones de remanso al paso de la onda de choque p_{oy}/p_{ox} es útil a veces. Se propone como ejercicio demostrar que

$$\frac{p_{oy}}{p_{ox}} = \frac{M_x}{M_y} \left(\frac{1 + \frac{k-1}{2} M_y^2}{1 + \frac{k-1}{2} M_x^2} \right)^{(k+1)/2(k-1)} \tag{9.56}$$

Como no hay cambio de área a lo largo de la onda de choque, combinando las Ecs. 9.52 y 9.56 nos da

$$\frac{A_x^*}{A_y^*} = \frac{p_{oy}}{p_{ox}} \tag{9.57}$$

Para valores dados de M_x y relación de calores específicos k, el número de Mach aguas abajo de una onda de choque se puede calcular mediante la Ec. 9.55. Entonces, con M_x, M_y y k conocidos, las relaciones T_y/T_x, p_y/p_x y p_{oy}/p_{ox} se determinan con las Ecs. 9.53, 9.54 y 9.56. Consecuentemente, se pueden tabular los valores obtenidos para M_y, T_y/T_x, p_y/p_x y p_{oy}/p_{ox} respecto al número de Mach M_x como variable independiente para un valor dado de k. La Tabla 9.1(b) es una tabulación de este tipo para $k = 1{,}4$.

En el Ejemplo 9.14 consideraremos el efecto de la contrapresión en una tobera convergente. El *primer paso* del análisis es comprobar si el flujo está estrangulado.

Ejemplo 9.14

PROBLEMA EFECTO DE LA CONTRAPRESIÓN EN UNA TOBERA CONVERGENTE

Una tobera convergente tiene un área de salida de 0,001 m^2. El aire entra en la tobera con velocidad despreciable a la presión de 1,0 MPa y a la temperatura de 360 K. Determínese para un flujo isoentrópico de un gas ideal con $k = 1{,}4$, el flujo másico, en kg/s, y el número de Mach para una contrapresión de (a) 500 kPa y (b) 784 kPa.

SOLUCIÓN

Conocido: El aire fluye isoentrópicamente a través de una tobera convergente con condiciones de remanso dadas y con un área de salida conocida.

Se debe hallar: El flujo másico, en kg/s, y el número de Mach a la salida, para las contrapresiones de 500 y 784 kPa.

Datos conocidos y diagramas:

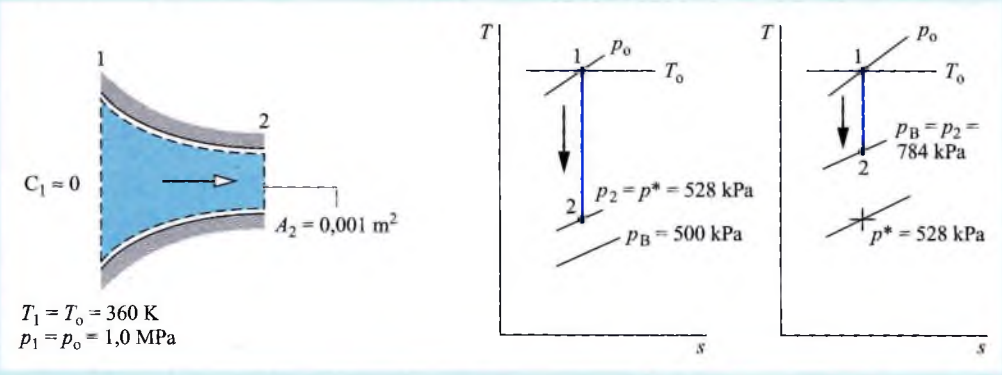


Figura E.9.14

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura adjunta, opera en situación estacionaria.
2. El aire se considera gas ideal con $k = 1{,}4$
3. El flujo en la tobera es isoentrópico

Análisis: El primer paso es comprobar si el flujo en la tobera está estrangulado. Con $k = 1{,}4$ y $M = 1{,}0$, la Ec. 9.51 da $p^*/p_o = 0{,}528$. Como $p_o = 1{,}0$ MPa, la presión crítica es $p^* = 528$ kPa. Entonces, para una contrapresión de 528 kPa o menor, el número de Mach a la salida es la unidad y la tobera está estrangulada.

(a) De la discusión anterior, se deduce que para una contrapresión de 500 kPa la tobera está estrangulada. En la salida $M_2 = 1{,}0$ y su presión es igual a la presión crítica, $p_2 = 528$ kPa. El flujo másico es el máximo que puede obtenerse para las condiciones de remanso dadas. Con la ecuación de estado de los gases ideales, el flujo másico es

$$\dot{m} = \rho_2 A_2 C_2 = \frac{p_2}{RT_2} A_2 C_2$$

El área de salida A_2 necesaria para esta expresión es 10^{-3} m^2. Como $M = 1$ en la salida, la temperatura de salida se calcula con la Ec. 9.50 y es 300 K. Con la Ec. 9.37, la velocidad de salida C_2 es

$$C_2 = \sqrt{kRT_2}$$

$$= \sqrt{1{,}4\left(\frac{8314}{28{,}97}\frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)(300\text{ K})\left|\frac{1\text{ kg}\cdot\text{m/s}^2}{1\text{ N}}\right|} = 347{,}2\text{ m/s}$$

Finalmente,

$$\dot{m} = \frac{(528\times10^3\text{ N/m}^2)(10^{-5}\text{m}^2)(347{,}2\text{ m/s})}{\left(\frac{8314}{28{,}97}\frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)(300\text{ K})} = 2{,}13\text{ kg/s}$$

(b) Dado que la contrapresión de 784 kPa es mayor que la presión crítica determinada antes, el flujo a través de la tobera es subsónico y la presión de salida es igual a la contrapresión, $p_2 = 784$ kPa. El número de Mach a la salida se calcula despejando la Ec. 9.51

$$M_2 = \left\{\frac{2}{k-1}\left[\left(\frac{p_o}{p_2}\right)^{(k-1)/k} - 1\right]\right\}^{1/2}$$

Introduciendo valores

$$M_2 = \left\{\frac{2}{1{,}4-1}\left[\left(\frac{1\times10^6}{7{,}84\times10^5}\right)^{0.286} - 1\right]\right\}^{1/2} = 0{,}6$$

Conocido el número de Mach a la salida, la temperatura de salida T_2 se calcula con la Ec. 9.50 dando 336 K. La velocidad de salida es entonces

$$C_2 = M_2 c_2 = M_2\sqrt{kRT_2} = 0{,}6\sqrt{1{,}4\left(\frac{8314}{28{,}97}\right)(336)} = 220{,}5\text{ m/s}$$

El flujo másico es

$$\dot{m} = \rho_2 A_2 C_2 = \frac{p_2}{RT_2} A_2 C_2 = \frac{(784\times10^3)(10^{-3})(220{,}5)}{(8314/28{,}97)(336)} = 1{,}79\text{ kg/s}$$

---

1 El uso de la Tabla 9.1 (a) reduce algo los cálculos necesarios en la solución que se ha presentado. Se propone como ejercicio desarrollar la solución utilizando esta tabla. Obsérvese que el primer paso del análisis consiste en comprobar si el flujo está estrangulado.

En el próximo ejemplo consideraremos el efecto de la contrapresión en una tobera convergente-divergente. Los elementos clave del análisis incluyen determinar si el flujo está estrangualdo y si existe onda normal de choque.

Ejemplo 9.15

PROBLEMA EFECTO DE LA CONTRAPRESIÓN EN UNA TOBERA CONVERGENTE-DIVERGENTE

Una tobera convergente-divergente que opera en estado estacionario tiene un área de garganta de 1,0 in.^{2} y un área de salida de 2,4 in.^{2} El aire entra a la tobera con velocidad despreciable, a una presión de 100 lbf/in.^{2} y con temperatura de 500 °R. Determínese para el aire como gas ideal con $k = 1{,}4$, el flujo másico, en lb/s, la presión de salida, en lbf/in.^{2} y el número de Mach a la salida para cada uno de los cinco casos siguientes. **(a)** Flujo isoentrópico con $M = 0{,}7$ en la garganta. **(b)** Flujo isoentrópico con $M = 1$ en la garganta y la zona divergente actuando como un difusor. **(c)** Flujo isoentrópico con $M = 1$ en la garganta y la zona divergente actuando como una tobera. **(d)** Flujo isoentrópico a través de la tobera con la condición de onda de choque normal a la salida. **(e)** Onda de choque normal localizada en la sección de área 2,0 in.^{2} En el resto de de la tobera el flujo es isoentrópico.

SOLUCIÓN

Conocido: El aire fluye a lo largo de la tobera convergente-divergente y se conocen las condiciones de remanso y las áreas de la garganta y de la salida.

Se debe hallar: El flujo másico, la presión de salida y el número de Mach a la salida para cada uno de los cinco casos dados.

Datos conocidos y diagramas:

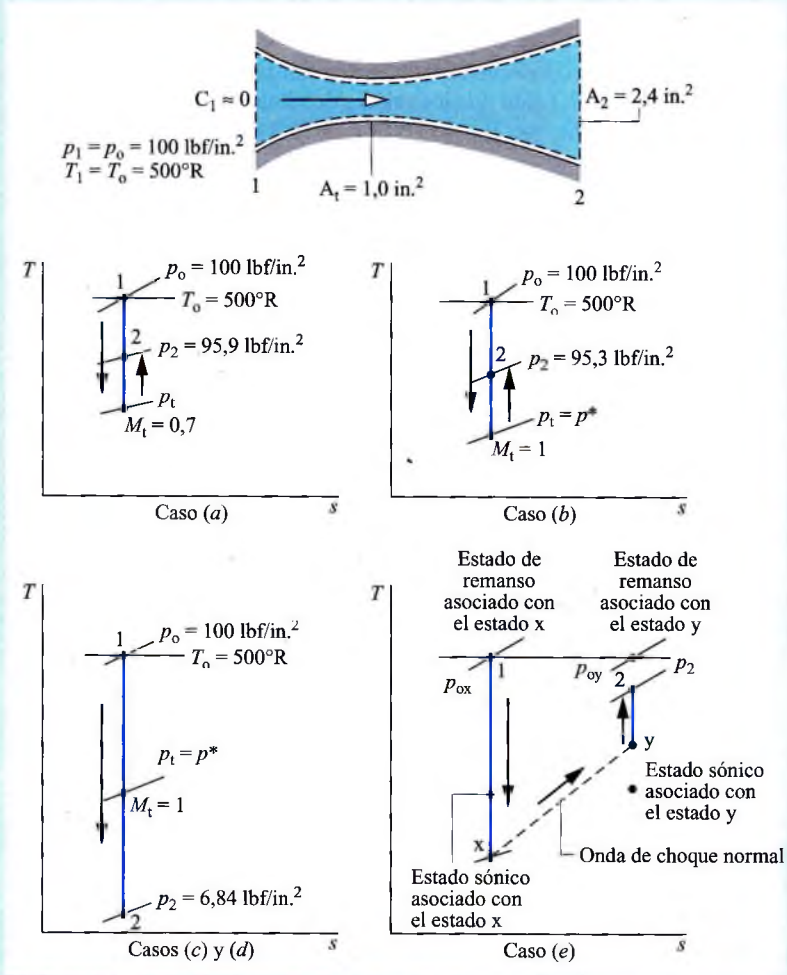


Figura E.9.15

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura adjunta opera en estado estacionario. El diagrama *T-s* define los estados localizados dentro de la tobera.
2. El aire se modela como un gas ideal con $k = 1{,}4$.
3. El flujo a través de la tobera es isoentrópico, excepto para el caso (e), donde se dan las condiciones de onda de choque normal en la sección divergente.

Análisis:

(a) El diagrama *T-s* muestra los estados por los que pasa el gas en este caso. Se conoce lo siguiente: número de Mach en la garganta, $M_g = 0{,}7$, área de garganta, $A_g = 1{,}0$ in.^{2} y área de salida, $A_2 = 2{,}4$ in.^{2} El número de Mach a la salida M_2, la temperatura de salida T_2 y la presión de salida se determinan usando la identidad

$$\frac{A_2}{A^*} = \frac{A_2}{A_g}\frac{A_g}{A^*}$$

Con $M_g = 0{,}7$, la Tabla 9.1 (a) da $A_g/A^* = 1{,}09437$. Entonces

$$\frac{A_2}{A^*} = \left(\frac{2{,}4 \text{ in.}^2}{1{,}0 \text{ in.}^2}\right)(1{,}09437) = 2{,}6265$$

El flujo en la tobera, incluyendo la salida, es subsónico. En consecuencia, con este valor para A_2/A^*, la Tabla 9.1 (a) da $M_2 \approx 0{,}24$. Para $M_2 = 0{,}24$, $T_2/T_o = 0{,}988$ y $p_2/p_o = 0{,}959$. Dado que los valores de remanso para la temperatura y presión son 500°R y 100 lbf/in.^{2}, respectivamente, se obtiene que $T_2 = 494$ °R y $p_2 = 95{,}9$ lbf/in.^{2}

La velocidad a la salida es

$$C_2 = M_2 c_2 = M_2\sqrt{kRT_2} = 0{,}24\sqrt{1{,}4\left(\frac{1545}{28{,}97}\frac{\text{ft}\cdot\text{lbf}}{\text{lb°R}}\right)(494°\text{R})\left|\frac{32{,}2\,\text{lb}\cdot\text{ft/s}^2}{1\,\text{lbf}}\right|} = 262 \text{ ft/s}$$

El flujo másico es

$$\dot{m} = \rho_2 A_2 C_2 = \frac{p_2}{RT_2}A_2 C_2 = \frac{(95{,}9 \text{ lbf/in.}^2)(2{,}4 \text{ in.}^2)(262 \text{ ft/s})}{\left(\frac{1545}{28{,}97}\frac{\text{ft}\cdot\text{lbf}}{\text{lb°R}}\right)(494°\text{R})} = 2{,}29 \text{ lb/s}$$

(b) El diagrama *T-s* muestra los estados por los que pasa el gas en este caso. Como $M = 1$ en la garganta, tendremos $A_g = A^*$, y entonces $A_2/A^* = 2{,}4$. La Tabla 9.1 (a) da dos números de Mach para esta relación, $M \approx 0{,}26$ y $M \approx 2{,}4$. La zona divergente actúa en este caso como un difusor; por lo tanto, el valor subsónico es adecuado. El valor supersónico es apropiado para el caso (c).

Entonces, de la Tabla 9.1(a) tendremos para $M_2 = 0{,}26$, $T_2/T_o = 0{,}986$ y $p_2/p_o = 0{,}953$. Como $T_o = 500$ °R y $p_o = 100$ lbf/in.^{2} se obtiene que $T_2 = 493$ °R y $p_2 = 95{,}3$ lbf/in.^{2}

La velocidad a la salida es

$$C_2 = M_2 c_2 = M_2\sqrt{kRT_2} = 0{,}26\sqrt{1{,}4\left(\frac{1545}{28{,}97}\right)(493)\,|32{,}2|} = 283 \text{ ft/s}$$

El flujo másico es

$$\dot{m} = \frac{p_2}{RT_2}A_2 C_2 = \frac{(95{,}3)(2{,}4)(283)}{\left(\frac{1545}{28{,}97}\right)(493)} = 2{,}46 \text{ lb/s}$$

Este es el máximo flujo másico para la geometría dada y condiciones de remanso especificadas.

(c) El diagrama *T-s* muestra los estados por los que evoluciona el gas en este caso. Como se ha discutido en el apartado (b), el número de Mach a la salida en este caso es $M_2 = 2{,}4$. Utilizando este valor, la Tabla 9.1 (a) da $p_2/p_o = 0{,}0684$. Con $p_o = 100$ lbf/in^2, la presión a la salida es $p_2 = 6{,}84$ lbf/in.^{2} Como la tobera está estrangulada, el flujo másico es el mismo que el calculado en el caso (b).

(d) Como hay una onda de choque normal en la salida y el flujo corriente arriba de la onda de choque es isoentrópico, el número de Mach M_x y la presión p_x tienen los valores calculados en el apartado (c), $M_x = 2{,}4$, $p_x = 6{,}84$ lbf/in.^{2} De la Tabla 9.1 (b), $M_y \approx 0{,}52$ y $p_y/p_x = 6{,}5533$. La presión aguas abajo de la onda de choque es pues, 44,82 lbf/in.^{2} Esta es la presión de salida. El flujo másico es el mismo que el calculado en la parte (b).

(e) El diagrama *T-s* que se acompaña muestra la evolución de los estados del gas. Se sabe que la onda de choque tiene lugar en la zona divergente donde el área es $A_x = 2{,}0$ in.^{2} Como tiene lugar una onda de choque, el flujo es sónico en la garganta, entonces $A_x^* = A_g = 1{,}0$ in.^{2} El número de Mach M_x se puede calcular a partir de la Tabla 9.1 (a), utilizando $A_x/A_x^* = 2$, da $M_x = 2{,}2$.

El número de Mach a la salida se calcula utilizando la identidad

$$\frac{A_2}{A_y^*} = \left(\frac{A_2}{A_x^*}\right)\left(\frac{A_x^*}{A_y^*}\right)$$

Introduciendo la Ec. 9.57 para sustituir A_x^*/A_y^*, tendremos

$$\frac{A_2}{A_y^*} = \left(\frac{A_2}{A_x^*}\right)\left(\frac{p_{oy}}{p_{ox}}\right)$$

donde p_{ox} y p_{oy} son las presiones de remanso antes y después de la onda de choque, respectivamente. Con $M_x = 2{,}2$, la relación de presiones de remanso se obtiene de la Tabla 9.1 (b) como $p_{oy}/p_{ox} = 0{,}62812$. Entonces

$$\frac{A_2}{A_y^*} = \left(\frac{2{,}4 \text{ in.}^2}{1{,}0 \text{ in.}^2}\right)(0{,}62812) = 1{,}51$$

Utilizando esta relación, y teniendo en cuenta que el flujo es subsónico después de la onda de choque, la Tabla 9.1 (a) da $M_2 \approx 0{,}43$, para el cual $p_2/p_{oy} = 0{,}88$.

La presión a la salida se determina utilizando la identidad

$$p_2 = \left(\frac{p_2}{p_{oy}}\right)\left(\frac{p_{oy}}{p_{ox}}\right)p_{ox} = (0{,}88)(0{,}628)\left(100 \frac{\text{lbf}}{\text{in.}^2}\right) = 55{,}3 \text{ lbf/in.}^2$$

Como el flujo está estrangulado, el flujo másico es el mismo que el calculado en el apartado (b)

---

1 El apartado (a) de este ejemplo corresponde a los casos denominados b y c en la Fig. 9.30. El apartado (c) corresponde al caso d de la Fig. 9.30. El apartado (d) se corresponde con el caso g de la Fig. 9.30 y el apartado (e) corresponde a los casos e y f.

9.15 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

En este capítulo hemos estudiado los modelo termodinámicos de los motores de combustión interna, de las plantas de turbina de gas y de los flujos compresibles en toberas y difusores. El modelado de ciclos se basa en el uso del análisis aire-estándar, en el cual el fluido de trabajo, aire, se considera gas ideal.

Los procesos en los motores de combustión interna se describen en términos de tres tipos de ciclos: los ciclos Otto, Diesel y dual que difieren entre sí sólo en la forma en que

se define el proceso de transferencia de calor. En estos ciclos hemos calculado las transferencias de trabajo y calor más importantes junto con dos parámetros claves del comportamiento: la presión media efectiva y el rendimiento térmico. También se ha investigado el efecto sobre el comportamiento del ciclo si se varía la relación de compresión.

El comportamiento de centrales térmicas de turbina de gas se describe en términos del ciclo Brayton aire-estándar. Calculamos para este ciclo las principales transferencias de calor y trabajo junto a dos parámetros fundamentales: la relación de trabajos y el rendimiento térmico. Consideramos también el efecto de irreversibilidades y pérdidas sobre el rendimiento y el efecto de la variación de la relación de compresión en el compresor. Se introducen tres modificaciones para mejorar el comportamiento del ciclo: regeneración, recalentamiento y compresión con enfriamiento intermedio. Se consideran, asimismo, aplicaciones relacionadas con las turbinas de gas, incluidos los sistemas de propulsión de aviones y los ciclos combinados de turbina de gas y de vapor. Además, se introducen los ciclos de Ericsson y de Stirling.

El capítulo termina con el estudio del flujo compresible a través de toberas y difusores. Empezamos introduciendo la ecuación del momento para un flujo incompresible, unidimensional y estacionario, la velocidad del sonido y el estado de remanso. Consideramos entonces los efectos de la variación del área y la contrapresión sobre el comportamiento de los flujos subsónico y supersónico. Se investiga luego el flujo estrangulado y la presencia de ondas de choque en el flujo. Se introducen tablas para facilitar el análisis para el caso de gases ideales con calores específicos constantes.

La siguiente lista proporciona una guía de estudio para este capítulo. Cuando se hayan completado el estudio del texto y los ejercicios de fin de capítulo, el estudiante deberá ser capaz de:

- escribir el significado de los conceptos listados al margen del texto del capítulo y entender cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de conceptos clave listados aquí resulta de particular importancia.
- representar los diagramas p-v y T-s para los ciclos de Otto, Diesel y dual. Aplicar, para un sistema cerrado, el balance de energía y el segundo principio de Termodinámica junto con los datos sobre propiedades para determinar el comportamiento de estos ciclos, incluidos el rendimiento térmico, la presión media efectiva y los efectos de la variación de la relación de compresión.
- representar los esquemas y diagramas T-s correspondientes para el ciclo Brayton y las modificaciones que incorporen regeneración, recalentamiento y compresión con enfriamiento intermedio. En cada caso, ser capaz de aplicar los balances de masa y de energía y el segundo principio junto con los datos sobre propiedades para determinar el comportamiento del ciclo de turbina de gas, incluidos el rendimiento térmico, la relación de trabajos, la potencia neta de salida, y los efectos de la variación de la relación de compresión en el compresor.
- analizar el comportamiento en aplicaciones de la turbina de gas que incluyen los sistemas de propulsión de aviones y los ciclos combinados de turbina de gas y de vapor. Además, debe poder aplicar los principios de este capítulo a los ciclos de Ericsson y de Stirling.
- discutir para toberas y difusores los efectos de la variación del área en los flujos subsónico y supersónico, los efectos de la contrapresión sobre el flujo másico y la aparición y consecuencias de la estrangulación y de las ondas de choque.
- analizar el flujo de toberas y difusores de gases ideales con calores específicos constantes, como en los Ejemplos 9.14 y 9.15.

presión media efectiva
análisis aire-estándar
ciclo Otto
ciclo Diesel
ciclo dual
ciclo de Brayton
eficiencia del regenerador
turborreactor
ciclo combinado
velocidad del sonido
número de Mach
propiedades de remanso
flujos subsónico, sónico y supersónico
flujo estrangulado
funciones de onda de choque normal

Cuestiones para reflexionar

1. ¿Cuáles son las diferencias entre lo que ocurre en los cilindros de un motor real de combustión interna y lo analizado con el modelo aire-estándar de la Sec. 9.1?
2. En un folleto leemos que un coche tiene un motor de 2 litros. ¿Qué significa?
3. Una revista de automóviles dice que el motor de un coche tiene más potencia cuando la temperatura ambiente es baja. ¿Estás de acuerdo?
4. Cuando se conduce en zonas elevadas el coche pierde potencia. ¿Por qué?
5. ¿Por qué tiene aletas el exterior de un motor de segadora de césped?
6. Muestra, mediante la Ec. 6.53b, que para una presión dada el compresor de una turbina de gas consume mucha más potencia de la que necesita una bomba en un ciclo de vapor.
7. Los ciclos Rankine y Brayton están formados por los mismos cuatro procesos pero su representación en un diagrama T-s es totalmente diferente. Explícalo.
8. ¿Qué es el rendimiento global del ciclo combinado del Ejemplo 9.13? ¿Qué es la eficiencia exergética global basada en la exergía que entra al combustor con el combustible?
9. El aire que entra en un turborreactor sufre un incremento de presión a medida que fluye por el difusor y otro incremento cuando fluye a través del compresor. ¿Cómo se consiguen estos incrementos de presión?
10. ¿Cómo sería el diagrama T-s de la Fig. 9.20 si se consideraran efectos disipativos para el flujo que atraviesa el difusor, el compresor, la turbina y la tobera?
11. ¿En qué difieren los motores de combustión *interna* y *externa*?
12. ¿En cuál de los siguientes medios es mayor la velocidad del sonido: aire, acero o agua? ¿Se propaga el sonido en el vacío?
13. ¿Puede mantenerse una onda de choque *aguas arriba* en la garganta de una tobera convergente-divergente?

Problemas

Ciclos Otto, Diesel y Dual

9.1 Un ciclo Otto de aire-estándar tiene una relación de compresión de 8,5. Al comienzo de la compresión, $p_1 = 100$ kPa y $T_1 = 300$ K. El calor absorbido por la unidad de masa es 1400 kJ/kg. Determine:

(a) El trabajo neto, en kJ/kg de aire.
(b) El rendimiento térmico del ciclo.
(c) La presión media efectiva, en kPa.
(d) La temperatura máxima del ciclo, en K.
(e) Para investigar los efectos de variar la relación de compresión, represéntese cada una de las magnitudes calculadas en los apartados precedentes, para un intervalo de dicha relación de compresión de 1 a 12.

9.2 Resuelva el problema 9.1 como un ciclo de aire estándar frío con el calor específico calculado a 300 K.

9.3 Al comienzo del proceso de compresión de un ciclo Otto de aire-estándar, $p_1 = 1$ bar, $T_1 = 290$ K, $C_1 = 400$ cm^3. La temperatura máxima del ciclo es 2200 K y la relación de compresión es 8. Determine:

(a) El calor absorbido, en kJ.
(b) El trabajo neto, en kJ.
(c) El rendimiento térmico.
(d) La presión media efectiva, en bar.
(e) La exergía total transferida al aire en el proceso de absorción de calor, en kJ.
(f) Establezca una eficiencia exergética para el ciclo y calcúlela.

Tome $T_o = 290$ K, $p_o = 1$ bar.

9.4 Resuelva el problema 9.3, apartados (a) a (d), como un ciclo de aire-estándar frío con el calor específico calculado a 300 K.

9.5 Considere el ciclo del problema 9.3 como un modelo de los procesos que tienen lugar en cada cilindro de un motor de combustión interna. Si el motor tiene cuatro cilindros y el ciclo se repite 1500 veces por minuto en cada cilindro, determínese la potencia neta, en kW.

9.6 Un ciclo Otto de aire-estándar tiene una relación de compresión de 9. Al comienzo de la compresión, p_1 = 95 kPa y T_1 = 37°C. La masa de aire es 3 g, y la temperatura máxima del ciclo es 1020 K. Determine:

(a) El calor cedido, en kJ.

(b) El trabajo neto, en kJ.

(c) El rendimiento térmico.

(d) La presión media efectiva, en kPa.

9.7 Considérese una modificación de un ciclo Otto de aire-estándar, en la cual los procesos de compresión y expansión isoentrópicos son reemplazados por procesos politrópicos que tienen n = 1,3. La relación de compresión para el ciclo modificado es 9. Al comienzo de la compresión, p_1 = 1 bar y T_1 = 300 K. La temperatura máxima del ciclo es 2000 K. Determine:

(a) Trabajo y calor transferido por unidad de masa de aire, en kJ/kg, para cada proceso del ciclo modificado.

(b) El rendimiento térmico.

9.8 El diagrama presión-volumen específico, de un ciclo Atkinson de aire-estándar, se muestra en la Fig. P9.8. El ciclo consta de compresión isoentrópica, absorción de calor a volumen constante, expansión isoentrópica y cesión de calor a presión constante. Para un ciclo Atkinson en particular, la relación de compresión en la compresión isoentrópica es 8,5. Al comienzo del proceso de compresión, p_1 = 100 kPa y T_1 = 300 K. El calor absorbido a volumen constante por unidad de masa es 1400 kJ/kg. **(a)** Represente el ciclo en un diagrama T-s. Determine: **(b)** el trabajo neto, en kJ/kg de aire, **(c)** el rendimiento térmico del ciclo, y **(d)** la presión media efectiva, en kPa. Compare los resultados con los obtenidos para el ciclo Otto del problema 9.1.

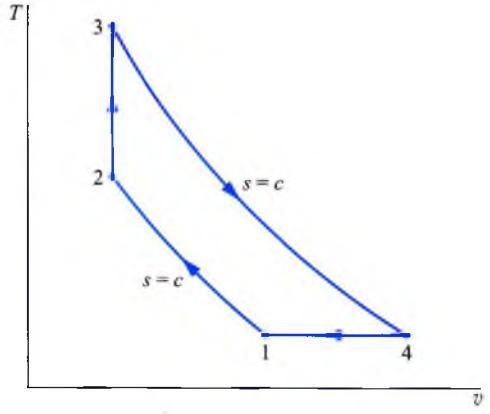


Figura P9.8

9.9 Considerando el ciclo Atkinson del problema 9.8 como un ciclo básico de aire-estándar frío, obténgase una expresión para el rendimiento térmico del ciclo en función de la relación de volúmenes durante el proceso de compresión isoentrópica, de la razón de compresión para el proceso a volumen constante y de la relación de calores específicos. Compare los rendimientos térmicos de los ciclos Atkinson y Otto de aire-estándar frío con la misma relación de compresión y la misma temperatura máxima del ciclo.

9.10 En un ciclo Diesel de aire-estándar, la presión y temperatura al comienzo de la compresión son 95 kPa y 290 K, respectivamente. Al final de la absorción de calor la presión es 6,5 MPa y la temperatura 2000 K. Determine:

(a) La relación de compresión.

(b) La relación de combustión.

(c) El rendimiento térmico del ciclo.

(d) La presión media efectiva, en kPa.

9.11 Resuelva el problema 9.10 con el modelo aire-estándar frío con el calor específico calculado para a 300 K.

9.12 Al comienzo de la compresión en un ciclo Diesel de aire-estándar, las condiciones se fijan en p_1 = 200 kPa y T_1 = 380 K. La relación de compresión es 20 y el calor absorbido por unidad de masa es 900 kJ/kg. Determine:

(a) La temperatura máxima, en K.

(b) La relación de combustión.

(c) El trabajo neto por unidad de masa de aire, en kJ/kg.

(d) El rendimiento térmico.

(e) La presión media efectiva, en kPa.

(f) Para investigar los efectos de variar la relación de compresión, represente cada una de las magnitudes calculadas en los apartados precedentes, para un intervalo de dicha relación de compresión de 5 a 25.

9.13 Un motor de combustión interna desplaza un volumen de 3 l. Los procesos dentro de cada cilindro del motor se modelan como un ciclo Diesel de aire-estándar con una relación de combustión de 2,5. El estado del aire al comenzar la compresión se fija con p_1 = 95 kPa, T_1 = 22°C y V_1 = 3,2 l. Determine el trabajo neto para el ciclo, en kJ, la potencia desarrollada por el motor, en kW, y el rendimiento térmico si el ciclo se ejecuta 2000 veces por minuto.

9.14 El estado al comienzo de la compresión en un ciclo Diesel de aire-estándar se fija con p_1 = 100 kPa y T_1 = 310 K. La relación de compresión es 15. Para relaciones de combustión, de 1,5 a 2,5, represente:

(a) La temperatura máxima, en K.

(b) La presión al final de la expansión, en kPa.
(c) El trabajo neto por unidad de masa de aire, en kJ/kg.
(d) El rendimiento térmico.

9.15 Un ciclo Diesel de aire-estándar tiene una temperatura máxima de 1800 K. Al comienzo de la compresión, p_1 = 95 kPa y T_1 = 300 K. La masa de aire es 12 g. Para relaciones de compresión de 15 a 25, represente:

(a) El trabajo neto del ciclo, en kJ.
(b) El rendimiento térmico.
(c) La presión media efectiva, en kPa.

9.16 Al comienzo de la compresión de un ciclo Diesel de aire-estándar, p_1 = 96 kPa, V_1 = 0,016 m^3 y T_1 = 290 K. La relación de compresión es 15 y la temperatura máxima en el ciclo es 1290 K. Determine:

(a) La masa de aire, en kg.
(b) El calor absorbido por el ciclo y el calor cedido, ambos en kJ.
(c) El trabajo neto, en kJ, y el rendimiento térmico.

9.17 Un ciclo dual de aire-estándar tiene una relación de compresión de 9. Al comienzo de la compresión, p_1 = 100 kPa y T_1 = 300 K. El calor absorbido por unidad de masa de aire es 1400 kJ/kg, una mitad es absorbida a volumen constante y la otra a presión constante. Determine:

(a) La temperatura al final de cada proceso de absorción de calor, en K.
(b) El trabajo neto del ciclo por unidad de masa de aire, en kJ/kg.
(c) El rendimiento térmico.
(d) La presión media efectiva, en kPa.

9.18 Resuelva el problema 9.17 como un ciclo de aire-estándar frío con el calor específico calculado a 300 K.

9.19 Un ciclo dual de aire-estándar tiene una relación de compresión de 17 y una relación de combustión de 1,23. Al comienzo de la compresión, p_1 = 95 kPa y T_1 = 310 K. La presión se duplica durante el proceso de absorción de calor a volumen constante. Si la masa de aire es 0,25 kg, determine:

(a) El calor absorbido a volumen constante y a presión constante, ambos en kJ.
(b) El trabajo neto del ciclo, en kJ.
(c) El calor cedido, en kJ.
(d) El rendimiento térmico.

Ciclo Brayton

9.20 En un ciclo Brayton de aire-estándar ideal, el aire entra a 100 kPa y 300 K, con un flujo volumétrico de 5 m^3/s. La relación de compresión es 10. Para temperaturas de entrada a la turbina de 1000 a 1600 K, represente:

(a) El rendimiento térmico del ciclo.
(b) La relación de trabajos.
(c) La potencia neta desarrollada, en kW.

9.21 En un ciclo Brayton de aire-estándar ideal, el aire entra a 100 kPa y 300 K, con un flujo volumétrico de 5 m^3/s. La temperatura de entrada en la turbina es de 1400 K. Para las relaciones de compresión de 2 a 20, represente :

(a) El rendimiento térmico del ciclo.
(b) La relación de trabajos.
(c) La potencia neta desarrollada, en kW.

9.22 Considere un ciclo Brayton de aire-estándar ideal con las temperaturas mínima y máxima de 300 K y 1500 K, respectivamente. La relación de compresión es tal que hace máximo el trabajo neto desarrollado en el ciclo por unidad de masa de aire que fluye. Utilizando el análisis aire-estándar frío, calcule:

(a) El trabajo en el compresor y turbina por unidad de masa, en kJ/kg.
(b) El rendimiento térmico del ciclo.
(c) Represente el rendimiento térmico frente a la temperatura máxima del ciclo, variando ésta de 1200 a 1800 K.

9.23 Con un análisis aire-estándar frío, muestre que la relación de trabajos de un ciclo Brayton de aire-estándar ideal es igual a la relación de las temperaturas absolutas de entrada al compresor y salida de la turbina.

9.24 La temperatura de entrada al compresor de un ciclo Brayton ideal es T_1 y la temperatura de entrada a la turbina es T_3. Utilizando el análisis aire-estándar frío, muestre que la temperatura T_2 a la salida del compresor que hace máximo el trabajo neto desarrollado por la unidad de masa de aire es $T_2 = (T_1 \cdot T_3)^{1/2}$.

9.25 Considere el problema 9.21, pero incluyendo en el análisis que la turbina y el compresor tienen rendimientos isoentrópicos del 90%, 80% y 70%. Represente para cada valor de los rendimientos y para el intervalo indicado en el 9.21 para la relación de compresión:

(a) El rendimiento térmico.
(b) La relación de trabajos.
(c) La potencia neta desarrollada, en kW.
(d) Las exergías destruidas en el compresor y turbina, respectivamente, en kW, para T_o = 300 K.

9.26 En el compresor de una turbina de gas simple el aire entra a 100 kPa y 300 K, con un flujo volumétrico de 5 m^3/s. La relación de presiones en el compresor es 10 y su rendimiento isoentrópico es del 85%. A la entrada de la turbina, la presión es 950 kPa y la temperatura 1400 K. La turbina tiene un rendimiento isentrópico del 88% y la presión de salida es 100 kPa. Mediante un análisis aire-estándar, determine:

(a) El rendimiento térmico del ciclo.
(b) La potencia neta desarrollada, en kW.

Considere T_o = 300 K, P_o = 100 kPa.

Regeneración, recalentamiento y compresión con refrigeración intermedia

9.27 Si en el ciclo del problema 9.25 se incorpora un regenerador con un rendimiento del 80%, represente:

(a) El rendimiento térmico.

(b) La relación de trabajos.

(c) La potencia neta desarrollada, en kW.

(d) La exergía destruida en el regenerador, en kW, para $T_0 = 300$ K.

9.28 Con un análisis aire-estándar frío, demuestre que el rendimiento térmico de un ciclo ideal de turbina de gas regenerativa puede expresarse como

$$\eta = 1 - \left(\frac{T_1}{T_3}\right)(r)^{(k-1)/k}$$

donde r es la relación de compresión del compresor, y T_1 y T_3 son las temperaturas de entrada al compresor y a la turbina, respectivamente.

9.29 Una planta de potencia tiene una turbina de gas regenerativa como se muestra en la Fig. P9.29. El aire entra al compresor a 1 bar y 27°C con un flujo másico del 0,562 kg/s y se comprime hasta 4 bar. El rendimiento isoentrópico del compresor es del 80%, y la eficiencia del regenerador es del 90%. Toda la potencia desarrollada por la turbina de alta presión se utiliza para accionar el compresor y la turbina de baja proporciona la potencia neta. Cada turbina tiene un rendimiento isoentrópico del 87% y la temperatura de entrada a la turbina de alta presión es 1200 K. Determine:

(a) La potencia neta producida, en kW.

(b) El rendimiento térmico.

(c) La temperatura del aire en los estados 2, 3, 5, 6 y 7, en K.

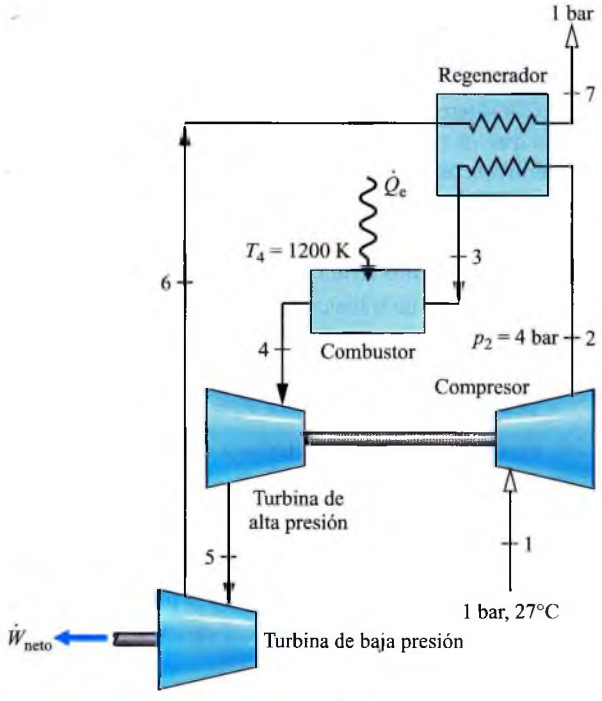


Figura P9.29

9.30 En una turbina de gas el aire entra a 1200 kPa y 1200 K, y se expande hasta 100 kPa en dos etapas. Entre ellas, el aire se recalienta a presión constante de 350 kPa hasta 1200 K. La expansión en las dos etapas de la turbina es isoentrópica. Determine, en kJ/kg de aire:

(a) El trabajo desarrollado en cada etapa de la turbina.

(b) El calor transferido en el proceso de recalentamiento.

(c) El incremento de trabajo que produce este sistema comparado con el de una turbina de una etapa de expansión sin recalentamiento.

9.31 Considere el problema 9.30 incluyendo en el análisis que cada etapa de la turbina tiene un rendimiento isoentrópico menor que el 100%. Represente cada una de las magnitudes calculadas en los apartados (a) a (c) para valores de la presión intermedia variando desde 100 hasta 1200 kPa y para rendimientos isoentrópicos del 100%, 80% y 60%.

9.32 Considere una turbina de dos etapas, que opera en estado estacionario y con recalentamiento entre las dos etapas. Demuéstrese que el trabajo máximo se obtiene cuando la relación de presiones es la misma en cada etapa. Utilice un análisis aire-estándar frío, suponiendo que son conocidos el estado de entrada y la presión de salida, y que la temperatura de entrada en cada etapa de la turbina es la misma. Se pueden ignorar los términos de energía cinética y potencial.

9.33 Un compresor de doble etapa que opera en estado estacionario comprime 10 m^3/min de aire desde 1 bar y 300 K, hasta 12 bar. Un refrigerador entre las dos etapas enfría el aire hasta 300 K a presión constante de 350 kPa. Los procesos de compresión son isoentrópicos. Calcule la potencia necesaria para accionar el compresor, en kW, y compare el resultado con la potencia necesaria para la compresión isoentrópica en una sola etapa desde el mismo estado inicial hasta la misma presión final.

9.34 Considere el problema 9.33 incluyendo en el análisis que cada etapa del compresor tiene un rendimiento isoentrópico del 85%.

9.35 El compresor de dos etapas del problema 9.34 forma parte de un sistema con turbina de gas regenerativa. La temperatura de entrada a la turbina es 1300 K y tiene un rendimiento isoentrópico del 87%. La efectividad del regenerador es del 80%. Determine:

(a) El rendimiento térmico.

(b) El calor absorbido, en kW.

(c) La potencia neta desarrollada, en kW.

9.36 En el compresor de una turbina de gas entra aire a 100 kPa y 300 K. El aire se comprime en dos etapas hasta la presión de 1200 kPa, con refrigeración hasta 300 K entre las etapas, a una presión de 350 kPa. La temperatura de entrada a la turbina es 1400 K y la expansión tiene lugar en dos etapas, con recalentamiento hasta 1340 K entre las etapas, a una presión de 350 kPa. Las etapas del compresor y de la turbina tienen rendimientos del 87 y 85%, respectivamente. La potencia neta desarrollada es 2,5 kW. Determine:

(a) El flujo volumétrico, en m^3/s, en la entrada de cada etapa de compresión.

(b) El rendimiento térmico del ciclo.

(c) La relación de trabajos.

9.37 Considere el problema 9.36 pero incluyendo un regenerador con una eficiencia del 80%.

Otras aplicaciones de los sistemas de turbina de gas

9.38 En un turborreactor que vuela a una altura de 10 000 m, entra el aire a 22 kPa, 220 K y 250 m/s. La relación de compresión en el compresor es 12. La temperatura de entrada en la turbina es 1400 K, y la presión a la salida de la tobera es 22 kPa. Los procesos en el difusor y en la tobera son isoentrópicos, el compresor y la turbina tienen rendimientos isoentrópicos de 85 y 88%, respectivamente, y no hay pérdidas de presión en el combustor. Con un análisis aire-estándar determine:

(a) La presión y temperatura de cada estado principal, en kPa y K, respectivamente

(b) La velocidad a la salida de la tobera, en m/s.

Ignore la energía cinética excepto en la entrada del difusor y en la salida de la tobera.

9.39 Considere que se añade postcombustión al turborreactor del problema 9.38 elevando la temperatura a la entrada de la tobera hasta 1300 K. Determine la velocidad a la salida de la tobera, en m/s.

9.40 En el difusor de un estatorreactor el aire entra a 25 kPa y 220 K, con una velocidad de 3080 km/h y se decelera hasta una velocidad prácticamente nula. El sistema se puede estudiar con un análisis aire-estándar. El calor absorbido es 900 kJ por kg de aire que pasa por el equipo. El aire sale de la tobera a 25 kPa. Determine:

(a) La presión a la salida del difusor, en kPa.

(b) La velocidad a la salida de la tobera, en m/s.

Ignore la energía cinética excepto en la entrada del difusor y en la salida de la tobera.

9.41 Una turbohélice consiste en un difusor, un compresor, una turbina y una tobera. La turbina impulsa las hélices y el compresor. El aire entra en el difusor con un flujo volumétrico de 83,7 m^3/s, a 40 kPa y 240 K, y con una velocidad de 180 m/s, y se decelera hasta velocidad cero. La relación de compresión en el compresor es 10, y éste tiene un rendimiento isoentrópico del 85%. La temperatura de entrada a la turbina es 1140 K, y su rendimiento isoentrópico es del 85%. La presión de salida de la turbina es 50 kPa. El flujo a través de la tobera y el difusor es isoentrópico. Utilizando un análisis aire-estándar, determine:

(a) La potencia entregada a las hélices, en kW.

(b) La velocidad a la salida de la tobera, en m/s.

Ignore la energía cinética excepto en la entrada del difusor y en la salida de la tobera.

9.42 Un sistema combinado turbina de gas-ciclo de vapor, produce una potencia neta de 10 MW. El aire entra al compresor de la turbina de gas a 100 kPa y 300 K, y se comprime hasta 1200 kPa. El rendimiento isoentrópico del compresor es del 84%. Las condiciones de entrada a la turbina de gas son 1200 kPa y 1400 K. El aire se expande a través de la turbina, que tiene un rendimiento isoentrópico del 88%, hasta la presión de 100 kPa. El aire pasa después por un intercambiador de calor descargándose finalmente a 480 K. A la turbina del ciclo de vapor entra vapor de agua a 8 MPa y 400°C, y se expande hasta la presión del condensador de 8 kPa. La turbina y bomba tienen rendimientos isoentrópicos del 90 y 80%, respectivamente. Determine:

(a) Los flujos másicos de aire y agua, en kg/s.

(b) El flujo de calor transferido al ciclo combinado, en MW.

(c) El rendimiento térmico del ciclo combinado.

9.43 Para el ciclo combinado del problema 9.42, determine la variación de la exergía del aire a su paso por el combustor de la turbina de gas, en MW. Contabilice las salidas, las destrucciones y las pérdidas de exergía para el ciclo combinado. Tome $T_o = 27°C$, $p_o = 100$ kPa.

9.44 En la turbina de un ciclo Ericsson entra aire a 300 K y 1 bar, con un flujo másico de 5 kg/s. La temperatura y la presión de entrada a la turbina son 1400 K y 10 bar, respectivamente. Determine:

(d) La potencia neta desarrollada, en kW.

(e) El rendimiento térmico.

(f) La relación de trabajos.

9.45 Una cantidad de aire realiza un ciclo Stirling con una relación de compresión de 8. Al comienzo de la compresión isoterma, la temperatura, la presión y el volumen son 290 K, 1 bar y 0,03 m^3, respectivamente. La temperatura de la expansión isoterma es 900 K. Determine:

(a) El trabajo neto, en kJ.

(b) El rendimiento térmico.

(c) La presión media efectiva, en bar.

Flujo compresible

9.46 Si el flujo másico de aire para el ciclo del problema 9.38 es 50 kg/s, calcule el empuje desarrollado por el sistema, en kN.

9.47 Para el estatorreactor del problema 9.40, calcule la relación entre el empuje desarrollado y el flujo másico de aire, en N por kg/s.

9.48 En un conducto horizontal de 0,1 m de diámetro y suficientemente aislado, fluye aire de modo estacionario. En la entrada p_1 = 6,8 bar, T_1 = 300 K. La temperatura del aire a la salida es de 250 K. El flujo másico es 270kg/s. Determine la magnitud de la fuerza neta horizontal ejercida por la pared del conducto sobre el aire, en N. ¿En qué dirección actúa esta fuerza?

9.49 Utilizando el modelo de gas ideal, determínese la velocidad sónica, en m/s, para

(a) aire a 60°F;
(b) oxígeno (O_2) a 900°R;
(c) argón a 540°R.

9.50 Determine el número de Mach del aire a 1 bar, 400 m/s y temperatura de

(a) 300 K
(b) 500 K
(c) 1000 K

9.51 Para una corriente de aire a 100 kPa, 340 K y 200 m/s, determine:

(a) El número de Mach.
(b) La temperatura de remanso, en K.
(c) La presión de remanso, en kPa.

9.52 Utilizando el diagrama de Mollier, Fig. A-8, determine para el vapor de agua a 2 MPa, 520 K y 300 m/s

(a) la entalpía de remanso, en kJ/kg;
(b) la presión de remanso, en MPa;
(c) la temperatura de remanso, en K.

9.53 En una tobera que opera de modo estacionario entra aire a 3 bar y 440 K, con una velocidad de 145 m/s y se expande isoentrópicamente hasta la velocidad de salida de 460 m/s. Determine:

(a) La presión de salida, en bar.
(b) La relación entre el área de salida y el área de entrada.
(c) Si la tobera debe ser convergente solamente o convergente-divergente.

9.54 Para la misma tobera del problema 9.53 y en las mismas condiciones de entrada y presión de salida, calcule la velocidad de salida, en m/s, para un funcionamiento adiabático con un rendimiento isoentrópico de la tobera del 90%.

9.55 En una tobera convergente, el vapor de agua a 10 MPa y 360°C, procedente de un gran depósito, se expande isoentrópicamente. El área de salida de la tobera es 5 cm^2. Si la tobera se estrangula para una presión de salida de 5,5 MPa, determine la velocidad de salida, en m/s, la presión en el plano de salida, en bar y el flujo másico de vapor, en kg/s, para las contrapresiones de

(a) 8 MPa
(b) 6 MPa
(c) 4 MPa

9.56 Una mezcla de gases ideales con k = 1,28 y masa molecular de 14,8 entra en una tobera convergente a p_o = 10 bar y T_o = 500 K, descargando en una región donde la presión es 1 bar. El área de salida es 5 x 10^{-4} m^2. Para un flujo estacionario e isoentrópico, determine a la salida de la tobera:

(a) La temperatura del gas, en K.
(b) La velocidad del gas, en m/s.
(c) El flujo másico, en kg/s.

9.57 Si la tobera del problema 9.56 tiene un rendimiento isoentrópico del 86%, determínese la temperatura de salida, en K, y la velocidad de salida, en m/s, para un proceso adiabático.

9.58 Para un flujo isoentrópico de un gas ideal cuya razón de calores específicos k es constante, la relación entre la temperatura T^* y la temperatura de remanso T_o es T^*/T_o = $2/(k+1)$. Obtenga esta relación.

9.59 Aire a p_o = 1,4 bar y T_o = 280 K se expande isoentrópicamente en una tobera convergente y se descarga a la atmósfera a 1 bar. El área del plano de salida es de 0,0013 m^2. Determine

(a) El flujo másico, en kg/s.
(b) Si la presión en la zona de alimentación aumenta a 2 bar ¿cuál sería el nuevo flujo másico, en kg/s?

9.60 Aire que se comporta como gas ideal con k = 1,4, experimenta una onda de choque normal. Aguas arriba las condiciones son p_x = 0,5 bar, T_x = 280 K y M_x = 1,8. Determine:

(a) La presión p_y, en bar.
(b) La presión de remanso p_{ox}, en bar.
(c) La temperatura de remanso T_{ox}, en K.
(d) El cambio en la entropía específica a lo largo de la onda de choque, en kJ/kg· K.

9.61 Aire a 3,4 bar, 530 K y un número de Mach de 0,4 entra en una tobera convergente-divergente que opera en estado estacionario. Hay una onda de choque normal en la sección divergente localizada donde el número de Mach es M_x = 1,8. El flujo es isoentrópico, excepto en la situación de la onda de choque. Si el aire se comporta como gas ideal con k = 1,4, determine:

(a) La temperatura de remanso T_{ox}, en K.
(b) La presión de remanso p_{ox}, en bar.
(c) La presión p_x, en bar.

(d) La presión p_y, en bar.
(e) La presión de remanso p_{oy}, en bar.
(f) La temperatura de remanso T_{oy}, en K.

Si el área de la garganta es $7{,}6 \times 10^{-4}$ m^2 y la presión en el plano de salida es 2,4 bar, determine el flujo másico, en kg/s y el área en el plano de salida, en m^2.

Problemas de diseño y de final abierto

9.1D Con el desarrollo de nuevos materiales cerámicos, ahora se pueden construir motores de combustión interna sin refrigeración de la pared del cilindro. Estos *motores adiabáticos* operan a temperaturas mayores de 950°C. ¿Qué consideraciones importantes pueden realizarse acerca del diseño de estos motores adiabáticos? Discuta las posibles aplicaciones y difusión de este hallazgo.

9.2D En los últimos años, un factor importante en la mejora del funcionamiento de turbinas de gas ha sido la utilización de *turbinas de álabes refrigerados*, que permiten temperaturas más altas a la entrada de la turbina. Con la ayuda de diagramas, explique los métodos de refrigeración de álabes de turbinas que se utilizan comúnmente. ¿Cuáles son las investigaciones más importantes que actualmente se están realizando en la tecnología de refrigeración de álabes de turbinas de gas? Discútalas.

9.3D Las turbinas de gas con *inyección de vapor* utilizan el calor de los gases de escape de la turbina para producir vapor que se inyecta directamente en el sistema de turbina de gas. La Fig. P9.3D muestra dos posibles formas de inyección del vapor. En una de ellas el vapor se inyecta directamente en el combustor. En la otra, el vapor se inyecta en la turbina de baja presión.

(a) ¿Cuáles son las ventajas y desventajas de estas formas de inyección? ¿Por qué los sistemas de inyección mejoran el rendimiento del ciclo de potencia?

(b) Las dos formas de inyección representadas son soluciones más sencillas que los ciclos combinados, de los que aparece uno en la Fig. 9.23. ¿Cuáles son las ventajas y desventajas de la inyección directa de vapor respecto a los ciclos combinados?

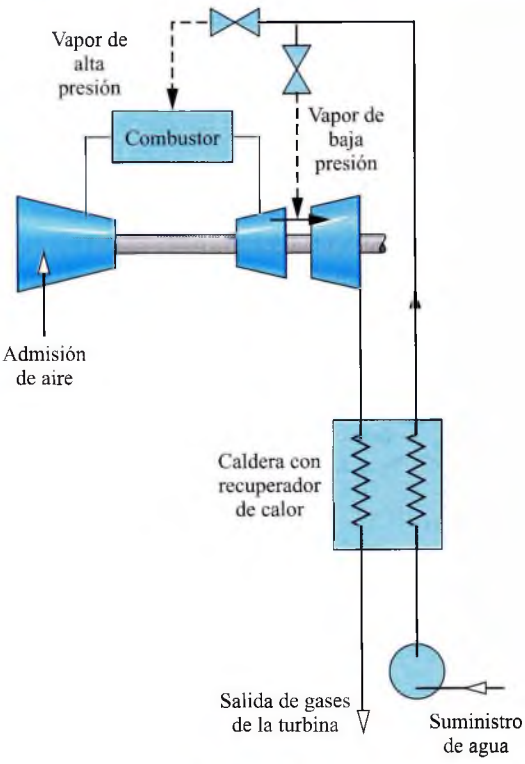


Figura P9.3D

9.4D Utilice los conceptos de energía y exergía para comparar los ciclos Rankine y Kalina utilizados como ciclo inferior en un ciclo combinado turbina de gas-ciclo de vapor. El ciclo Kalina utiliza la mezcla amoníaco-agua como fluido de trabajo. ¿Cuáles son las ventajas y desventajas de cada tipo de ciclo inferior? Discuta si el ciclo de Kalina es prometedor en aplicaciones futuras.

9.5D ¿Cuáles son los principios de operación del generador "magnetohidrodinámico" (MHD) para conversión directa de energía? Realice un esquema de cómo utilizar el MHD en una central térmica con vapor. ¿Cuáles son las eficiencias térmicas globales que produce? ¿Qué barreras deben superarse para que el MHD constituya una realidad práctica?

9.6D Una empresa compra anualmente 80 000 MW·h de energía eléctrica. Una caldera de gas satisface las necesidades de energía térmica de la empresa, que son iguales a tres veces la demanda eléctrica. El responsable de planta recibe una propuesta de un sistema de *cogeneración*, que emplea gas natural como combustible de una turbina de gas que impulsa un generador de electricidad, de tal manera que no es necesario comprar electricidad. A la salida de la turbina se instala un intercambiador de calor que recupera la energía térmica de los gases de escape y proporciona la demanda térmica de la planta. Aplicando los principios de *termoecono-*

mía, investigue los aspectos económicos que el responsable de la planta debe tener en cuenta para decidirse sobre la instalación del sistema propuesto. Escriba un informe con los resultados obtenidos.

9.7D Desarrolle el esquema del cilindro-pistón y regenerador de un motor Stirling de 50 CV de potencia. Incluya factores tales como número y configuración de cilindros, método de regeneración, fluido de trabajo y presiones y temperaturas de operación. ¿En qué medida el funcionamiento del motor propuesto se parece al ciclo de Stirling. ¿Cuáles son las diferencias?

9.8D Un túnel de viento empieza a diseñarse con una sección recta de prueba cuya área transversal es 0,1 m^2, como se ilustra en la Fig. 9.8D. El aire entra en la sección de prueba con un número de Mach de 2, a través de una tobera convergente-divergente. Aguas abajo de la sección de prueba se reduce la velocidad del aire hasta un valor insignificante antes de entrar en el ventilador de descarga a la atmósfera.

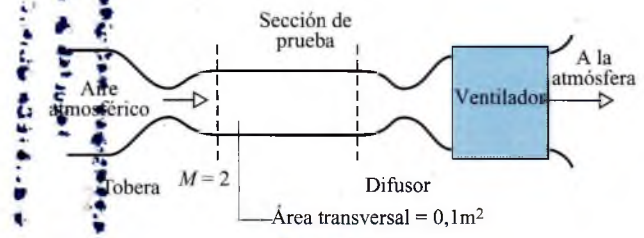


Figura P9. 8D

Especifique las características de diseño del túnel, inclúyanse las áreas de garganta de tobera y difusor, el flujo másico en estado estacionario y la potencia necesaria. Justifique las simplificaciones que se realicen.

9.9D La temperatura y presión de entrada pueden tener un significativo impacto en el comportamiento de una turbina de gas. Investigue el efecto que sobre la potencia desarrollada por una turbina de gas pueden tener variaciones de la temperatura y la presión sobre los valores base de 10°C y 1 atm, respectivamente. ¿Puede indicar algunas formas de alterar la presión y la temperatura en la entrada y cuáles son las implicaciones económicas? Prepare un informe resumiendo sus resultados.

9.10D ¿En qué forma se podría modificar el análisis de flujo compresible presentado en este capítulo para aplicar el modelo al flujo a través de turbinas de vapor? ¿Qué consideraciones especiales para el diseño convendría tomar para evitar la posibilidad de condensación en las filas de aletas y toberas de las turbinas de vapor?

9.11D La entrada al motor de turbina de gas de un avión debe proporcionar aire al compresor con la mínima presión de remanso y la mínima fuerza de resistencia como sea posible. La entrada también sirve como difusor para elevar la presión del aire entrante al compresor a la vez que reduce la velocidad del aire. Escriba un informe analizando los tipos más frecuentes de diseño de la entrada para aplicaciones subsónicas y supersónicas. Incluya un análisis de cómo la posición del motor afecta al comportamiento del difusor.

SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN Y BOMBA DE CALOR

10

Introducción

Los sistemas de refrigeración para la conservación de alimentos y el aire acondicionado juegan un papel destacado en la vida cotidiana actual. Las bombas de calor han comenzado a utilizarse de manera más frecuente para la calefacción de edificios y para la producción de calor en procesos industriales. Hay muchos otros ejemplos de usos comerciales o industriales de la refrigeración, entre ellos la separación de los componentes del aire para la obtención de oxígeno y nitrógeno líquidos, la licuefacción de gas natural y la producción de hielo.

El ***objetivo de este capítulo*** es describir algunos de los tipos más frecuentes de sistemas de refrigeración y bomba de calor que se usan actualmente y mostrar cómo se modelan termodinámicamente tales sistemas. Los tres tipos principales de ciclos que se describen son el de compresión de vapor, el de absorción y el de Brayton invertido. Se consideran los sistemas de vapor y de gas, al igual que se hacía con los ciclos de potencia estudiados en los Caps. 8 y 9. En los sistemas de refrigeración de vapor el refrigerante se vaporiza y condensa alternativamente. En los sistemas de refrigeración de gas el refrigerante se mantiene como gas.

objetivo del capítulo

10.1 SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN CON VAPOR

El objetivo de un sistema de refrigeración es mantener una región *fría* a una temperatura por debajo de la del entorno. Esto se consigue habitualmente empleando un sistema de refrigeración que utiliza vapor, que es el sistema que se estudia en esta sección.

CICLO DE REFRIGERACIÓN DE CARNOT

Para introducir algunos aspectos importantes de la refrigeración empezaremos considerando un ciclo de Carnot de refrigeración de vapor. Este ciclo se obtiene invirtiendo el ciclo de Carnot de potencia de vapor introducido en la Sec. 5.7. La Fig. 10.1 muestra el esquema y el diagrama T-s de un ciclo de Carnot de refrigeración que opera entre un foco a temperatura T_F y otro foco a mayor temperatura T_C. El ciclo lo realiza un refrigerante que circula con flujo estacionario a través de una serie de equipos. Todos los procesos son internamente reversibles. Además, como la transferencia de calor entre el refrigerante y cada foco ocurre sin diferencia de temperaturas, no hay irreversibilidades externas. Las transferencias de energía mostradas en el diagrama son positivas en la dirección que indican las flechas.

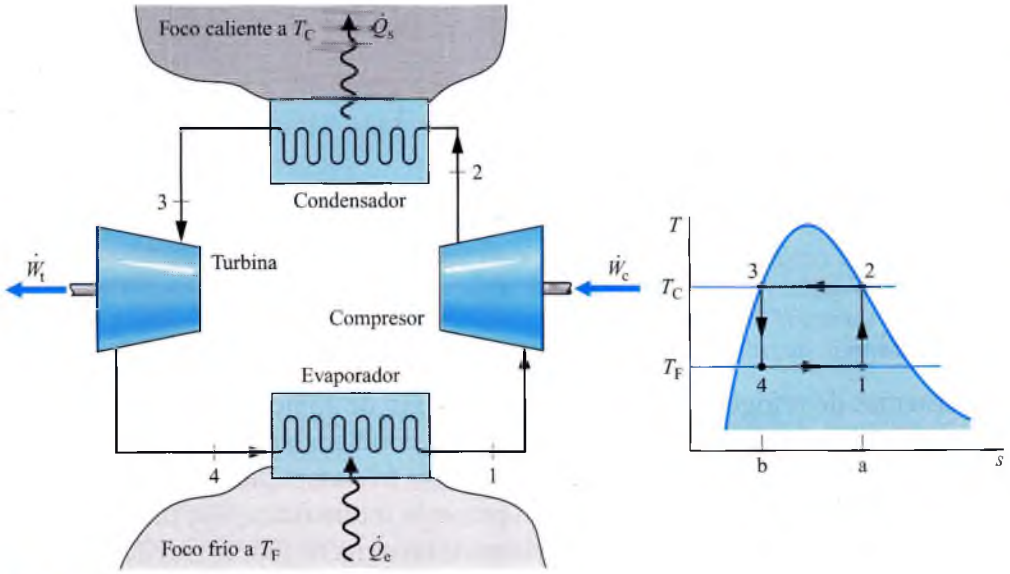


Figura 10.1 Ciclo de Carnot de refrigeración con vapor.

Vamos a seguir el flujo estacionario del refrigerante a través de cada uno de los equipos del ciclo, comenzando por la entrada al evaporador. El refrigerante entra en el evaporador como mezcla de líquido y vapor en el estado 4. En el evaporador parte del refrigerante cambia de fase de líquido a vapor como consecuencia del calor transferido del foco a temperatura T_F al refrigerante. La temperatura y presión del refrigerante permanecen constantes durante el proceso que va desde el estado 4 al estado 1. El refrigerante se comprime entonces adiabáticamente desde el estado 1, donde es una mezcla bifásica líquido-vapor, hasta el estado 2, donde es vapor saturado. Durante este proceso la temperatura del refrigerante se incrementa desde T_F a T_C, y la presión también aumenta. El refrigerante pasa desde el compresor al condensador, donde cambia de fase desde vapor saturado hasta líquido saturado debido al calor transferido al foco de temperatura T_C. La presión y temperatura permanecen constantes en el proceso que va desde el estado 2 al estado 3. El refrigerante vuelve a su estado de entrada en el evaporador después de su expansión adiabática en una turbina. En este proceso desde el estado 3 al estado 4 la temperatura decrece desde T_C a T_F, y hay un descenso de la presión.

Como el ciclo de Carnot de refrigeración está formado por procesos reversibles, el área en el diagrama *T-s* es el calor transferido. El área 1-a-b-4-1 es el calor aportado al refrigerante desde el foco frío por unidad de masa de refrigerante. El área 2-a-b-3-2 es el calor cedido por el refrigerante al foco caliente por unidad de masa de refrigerante. El área cerrada 1-2-3-4-1 es el calor *neto* transferido *desde* el refrigerante. El calor neto transferido *desde* el refrigerante es igual al trabajo neto *realizado sobre* el refrigerante. El trabajo neto es la diferencia entre el trabajo que entra al compresor y el trabajo que sale de la turbina.

El coeficiente de operación β de *cualquier* ciclo de refrigeración es la relación entre el efecto refrigerante y el trabajo neto necesario para producir dicho efecto. Para el ciclo de Carnot de refrigeración de vapor representado en la Fig. 10.1, el coeficiente de operación es

$$\beta_{\text{máx}} = \frac{\dot{Q}_e/\dot{m}}{\dot{W}_c/\dot{m} - \dot{W}_t/\dot{m}}$$
$$= \frac{\text{área 1-a-b-4-1}}{\text{área 1-2-3-4-1}} = \frac{T_F(s_a - s_b)}{(T_C - T_F)(s_a - s_b)} \qquad (10.1)$$
$$= \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Esta ecuación, que se corresponde con la Ec. 5.9, representa el coeficiente de operación *máximo* teórico de *cualquier* ciclo de refrigeración que opera entre los focos a T_F y T_C.

DESVIACIONES RESPECTO DEL CICLO DE CARNOT

Los sistemas reales de refrigeración con vapor se apartan significativamente del ciclo ideal que se ha considerado y tienen un coeficiente de operación menor que el que se calcula con la Ec. 10.1. Tres de las diferencias que los sistemas reales tienen con el ciclo de Carnot se consideran a continuación:

- Una de las diferencias más significativas es la transferencia de calor entre el refrigerante y los dos focos. En sistemas reales esta transferencia de calor no ocurre reversiblemente como se ha supuesto antes. En particular, producir una transferencia de calor suficiente para mantener la temperatura del foco frío a T_F, con un evaporador de tamaño adecuado, requiere que la temperatura del refrigerante en el evaporador, T'_F sea algunos grados *menor* que T_F. Esto explica la localización de la temperatura T'_F en el diagrama T-s de la Fig. 10.2. De forma similar, conseguir una transferencia de calor suficiente desde el refrigerante al foco caliente exige que la temperatura del refrigerante en el condensador, T'_C sea *superior* en algunos grados a T_C. Esto explica la localización de la temperatura T'_C en el diagrama T-s de la Fig. 10.2.

  Mantener las temperaturas del refrigerante en los intercambiadores de calor a T'_F y T'_C en vez de a T_F y T_C, respectivamente, tiene el efecto de reducir el coeficiente de operación. Esto puede verse expresando el coeficiente de operación del ciclo de refrigeración, designado como 1′-2′-3′-4′-1′ en la Fig. 10.2, como

$$\beta' = \frac{\text{área 1′-a-b-4′-1′}}{\text{área 1′-2′-3′-4′-1′}} = \frac{T'_F}{T'_C - T'_F} \qquad (10.2)$$

  Comparando las áreas que intervienen en las expresiones para el cálculo de $\beta_{\text{máx}}$ y β' dadas anteriormente, se concluye que el valor de β' es menor que $\beta_{\text{máx}}$. Esta

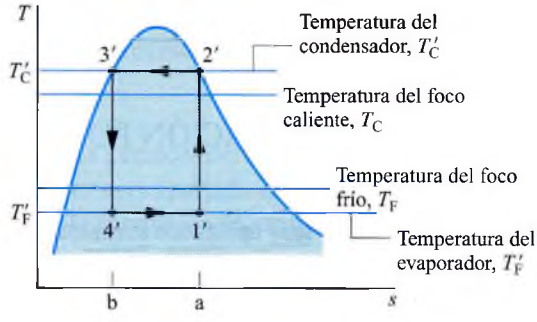


Figura 10.2 Comparación de las temperaturas de condensador y evaporador con las temperaturas de los focos caliente y frío.

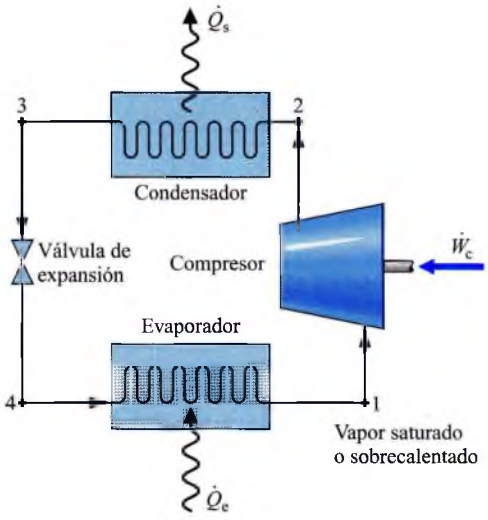


Figura 10.3 Componentes de un sistema de refrigeración por compresión de vapor.

conclusión sobre el efecto de la temperatura en el coeficiente de operación también es aplicable a otros ciclos de refrigeración considerados en el capítulo.

- Además de las diferencias de temperatura entre el refrigerante y las regiones caliente y fría, hay otros hechos que hacen que el ciclo de Carnot de refrigeración con vapor sea impracticable como prototipo. Refiriéndonos de nuevo al ciclo de Carnot de la Fig. 10.2, nótese que el proceso de compresión desde el estado 1′ al estado 2′ ocurre con el refrigerante como mezcla bifásica líquido-vapor. Esto se conoce comúnmente como *compresión húmeda*. La compresión húmeda se evita normalmente ya que la presencia de gotas de líquido puede averiar el compresor. En los sistemas reales, el compresor procesa solamente vapor. Esto se conoce como *compresión seca*.

- Otro hecho que hace impracticable el ciclo de Carnot es el proceso de expansión desde líquido saturado en el estado 3′ de la Fig. 10.2 hasta la mezcla líquido-vapor de bajo título en el estado 4′. Esta expansión produce una relativamente baja cantidad de trabajo comparada con el trabajo necesario en el proceso de compresión. El trabajo producido por una turbina real será mucho menor porque la turbina que opera en estas condiciones tiene eficiencias bajas. Consecuentemente, se renuncia al trabajo obtenido en la turbina y se sustituye por una válvula de estrangulación, con el consiguiente ahorro de costes de capital y mantenimiento. Los componentes del ciclo resultante se ilustran en la Fig. 10.3, donde se supone una compresión seca. Este ciclo, conocido como ***ciclo de refrigeración por compresión de vapor,*** es el tema de la sección siguiente.

ciclo de refrigeración por compresión de vapor

10.2 ANÁLISIS DE LOS SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN POR COMPRESIÓN DE VAPOR

Los sistemas de refrigeración por compresión de vapor son los más utilizados actualmente. El objeto de esta sección es introducir algunas de las características más importantes de los sistemas de este tipo y mostrar cómo se pueden modelar termodinámicamente.

10.2.1 CÁLCULO DE LAS TRANSFERENCIAS MÁS IMPORTANTES DE TRABAJO Y CALOR

Se considera que el sistema con compresión de vapor representado en la Fig. 10.3 opera en situación estacionaria. En la figura se muestran las transferencias más importantes de trabajo y calor, que se toman positivas en la dirección de las flechas. Las energías cinética y potencial se ignoran en el siguiente análisis de los componentes. Se empieza por el evaporador, donde se produce el efecto de frigorífico deseado.

- El calor transferido desde el espacio refrigerado al refrigerante, a su paso por el evaporador, produce su vaporización. Para el volumen de control que incluye el evaporador, los balances de masa y energía dan el calor transferido por unidad de masa de refrigerante

$$\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}} = h_1 - h_4 \tag{10.3}$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico de refrigerante. El calor transferido $\dot{Q}_e$ se define como ***capacidad de refrigeración.*** En el Sistema Internacional de unidades (SI), la capacidad de refrigeración se expresa normalmente en kW. Otra unidad usada comúnmente para la capacidad de refrigeración es la ***tonelada (ton) de refrigeración,*** que es igual a 211 kJ/min.

capacidad de refrigeración

tonelada (ton) de refrigeración

- El refrigerante deja el evaporador y es comprimido a una presión relativamente alta por el compresor. Suponiendo que éste opera adiabáticamente, los balances de masa y energía, para el volumen de control que incluye al compresor, dan

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = h_2 - h_1 \tag{10.4}$$

donde $\dot{W}_c/\dot{m}$ es el trabajo que *entra* por unidad de masa de refrigerante.

- A continuación el refrigerante pasa a través del condensador, donde condensa y hay una transferencia de calor desde el refrigerante al medio que lo enfría. Para el volumen de control que incluye la parte del refrigerante en el condensador, el calor transferido desde el refrigerante por unidad de masa de refrigerante es

$$\frac{\dot{Q}_s}{\dot{m}} = h_2 - h_3 \tag{10.5}$$

- Finalmente, el refrigerante en el estado 3 entra en la válvula de expansión y se expande hasta la presión del evaporador. Este proceso se modela normalmente como un proceso de *estrangulación* por lo que

$$h_4 = h_3 \tag{10.6}$$

La presión del refrigerante disminuye en la expansión adiabática irreversible, y va acompañada de un aumento de la entropía específica. El refrigerante sale de la válvula en el estado 4 como una mezcla bifásica líquido-vapor.

En el sistema por compresión de vapor, la potencia de entrada es igual a la potencia del compresor, ya que la válvula de expansión no supone potencia de entrada o salida. Utili-

zando las cantidades y expresiones introducidas anteriormente, el coeficiente de operación del sistema de refrigeración por compresión de vapor de la Fig. 10.3 es

$$\beta = \frac{\dot{Q}_e/\dot{m}}{\dot{W}_c/\dot{m}} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \tag{10.7}$$

Conocidos los estados 1 a 4, las Ecs. 10.3 a 10.7 pueden utilizarse para evaluar las transferencias de trabajo y calor y el coeficiente de operación del sistema por compresión de vapor que aparece en la Fig. 10.3. Como se han obtenido a partir de los balances de masa y energía, estas ecuaciones son aplicables igualmente a ciclos reales, donde se presentan irreversibilidades en evaporador, compresor y condensador, y a ciclos ideales en ausencia de tales efectos. Aunque las irreversibilidades en los equipos mencionados tienen un efecto pronunciado en el rendimiento global, es instructivo considerar un ciclo ideal en el que se supone ausencia de irreversibilidades. Dicho ciclo establece el límite superior para la eficiencia del ciclo de refrigeración por compresión de vapor. Este ciclo se estudia a continuación.

10.2.2 COMPORTAMIENTO DE LOS SISTEMAS CON COMPRESIÓN DE VAPOR

Si no se tienen en cuenta las irreversibilidades dentro de evaporador y condensador, no hay caída de presión por rozamiento y el refrigerante fluye a presión constante en los dos intercambiadores de calor. Si la compresión se produce sin irreversibilidades, y si también se desprecia la transferencia de calor al ambiente, la compresión es isoentrópica. Con estas consideraciones se obtiene el ciclo de refrigeración por compresión de vapor definido por los estados 1-2s-3-4-1 en el diagrama *T-s* de la Fig. 10.4. El ciclo consta de la siguiente serie de procesos:

Proceso 1-2s: Compresión *isoentrópica* del refrigerante desde el estado 1 hasta la presión del condensador en el estado 2s.

Proceso 2s-3: Transferencia de calor *desde* el refrigerante que fluye a presión constante en el condensador. El refrigerante sale como líquido en el estado 3.

Proceso 3-4: Proceso de *estrangulación* desde el estado 3 hasta la mezcla bifásica líquido-vapor en 4.

Proceso 4-1: Transferencia de calor *hacia* el refrigerante que fluye a presión constante a través del evaporador hasta completar el ciclo.

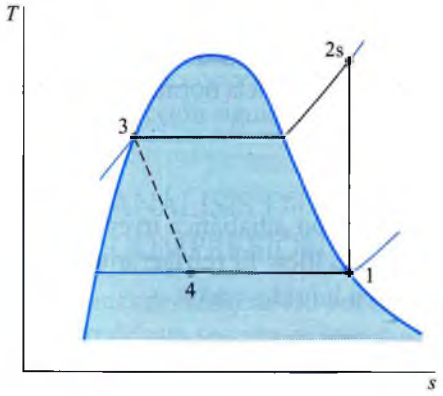


Figura 10.4 Diagrama *T-s* del ciclo ideal de compresión de vapor.

Todos los procesos del ciclo anterior son internamente reversibles, excepto la estrangulación. A pesar de este proceso irreversible, el ciclo se conoce comúnmente como ***ciclo ideal de compresión de vapor***.

ciclo ideal de compresión de vapor

El siguiente ejemplo muestra la utilización del primero y segundo principios de la Termodinámica combinados con el uso de datos de propiedades para analizar un ciclo ideal de compresión de vapor.

Ejemplo 10.1

PROBLEMA CICLO IDEAL DE REFRIGERACIÓN POR COMPRESIÓN DE VAPOR

El Refrigerante 134a es el fluido de trabajo de un ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor que se comunica térmicamente con un foco frío a 0°C y un foco caliente a 26°C. El vapor saturado entra al compresor a 0°C y a la salida del condensador es líquido saturado a 26°C. El flujo másico de refrigerante es 0,08 kg/s. Determine **(a)** la potencia del compresor, en kW, **(b)** la capacidad de refrigeración, en toneladas, **(c)** el coeficiente de operación y **(d)** el coeficiente de operación de un ciclo de refrigeración de Carnot que opera entre los focos caliente y frío a 26 y 0°C, respectivamente.

SOLUCIÓN

Conocido: Un ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor opera con Refrigerante 134a. Se dan los estados del refrigerante a la entrada del compresor y a la salida del condensador, así como el flujo másico de refrigerante.

Se debe hallar: La potencia del compresor, en kW, la capacidad de refrigeración, en ton, el coeficiente de operación y el coeficiente de operación de un ciclo de Carnot de refrigeración que funcionase entre los focos caliente y frío a las temperaturas dadas.

Datos conocidos y diagramas:

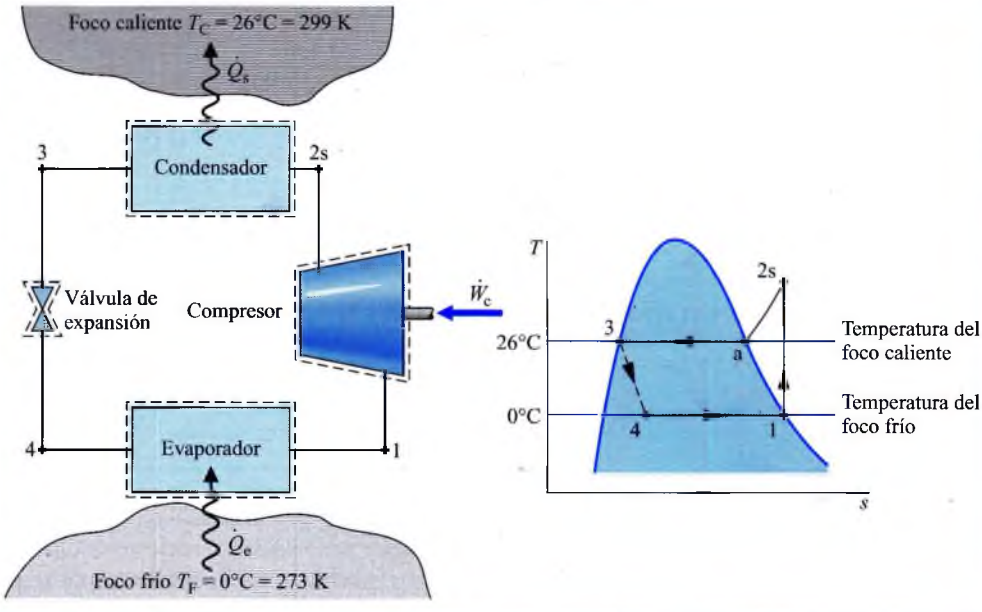


Figura E.10.1

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente del ciclo se analiza como un volumen de control en situación estacionaria. Los volúmenes de control se indican por líneas de trazos en el esquema adjunto.
2. Excepto la expansión en la válvula, que es un proceso de estrangulación, todos los procesos que realiza el refrigerante son internamente reversibles.
3. El compresor y la válvula de expansión funcionan adiabáticamente.
4. Los efectos de las energías cinética y potencial son insignificantes.
5. Al compresor entra vapor saturado y del condensador sale líquido saturado.

Análisis: Se empieza determinando cada uno de los estados principales localizados en el esquema y en el diagrama T-s adjuntos. A la entrada del compresor, el refrigerante es vapor saturado a 0°C. De la Tabla A-7, $h_1 = 247{,}23$ kJ/kg y $s_1 = 0{,}9190$ kJ/kg·K.

La presión en el estado 2s es la presión de saturación correspondiente a 26°C, $p_2 = 6{,}853$ bar. El estado 2s se determina con p_2 y por el hecho de que para un proceso adiabático internamente reversible la entropía específica es constante. El refrigerante en el estado 2s es vapor sobrecalentado con $h_{2s} = 264{,}7$kJ/kg. (1)

El estado 3 es líquido saturado a 26°C, entonces $h_3 = 85{,}75$ kJ/kg. La expansión en la válvula es un proceso de estrangulación (consideración 2), por lo que $h_4 = h_3$.

(a) El trabajo consumido por el compresor es

$$\dot{W}_c = \dot{m}(h_{2s} - h_1)$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico de refrigerante. Sustituyendo valores,

$$\dot{W}_c = (0{,}08 \text{ kg/s})\,(264{,}7 - 247{,}23)\text{kJ/kg}\left|\frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}}\right|$$

$$= 1{,}4\text{kW}$$

(b) La capacidad de refrigeración es el calor absorbido por el refrigerante en el evaporador. Éste viene dado por

$$\dot{Q}_e = \dot{m}(h_1 - h_4)$$

$$= (0{,}08 \text{ kg/s})\,|60 \text{ s/min}|\,(247.23 - 85{,}75)\text{kJ/kg}\left|\frac{1 \text{ ton}}{211 \text{ kJ/min}}\right|$$

$$= 3{,}67\text{ton}$$

(c) El coeficiente de operación β es

$$\beta = \frac{\dot{Q}_e}{\dot{W}_c} = \frac{h_1 - h_4}{h_{2s} - h_1} = \frac{247{,}23 - 85{,}75}{264{,}7 - 247{,}23} = 9{,}24$$

(d) Para un ciclo de Carnot de refrigeración con vapor que opera a $T_C = 299$ K y $T_F = 273$ K, el coeficiente de operación determinado con la Ec. 10.1 es

$$\beta_{máx} = \frac{T_F}{T_C - T_F} = 10{,}5 \quad (2)$$

---

(1) Para determinar h_{2s} se necesita interpolación doble en la Tabla A-12.

(2) Como era de esperar, el ciclo ideal de refrigeración con compresión de vapor tiene menor coeficiente de operación que un ciclo de Carnot que funcionase entre las temperaturas de los focos caliente y frío. Este valor menor se debe a los efectos de la irreversibilidad externa asociada con el enfriamiento adicional del refrigerante en el condensador (proceso 2s-a en el diagrama T-s) y de la irreversibilidad interna del proceso de estrangulación.

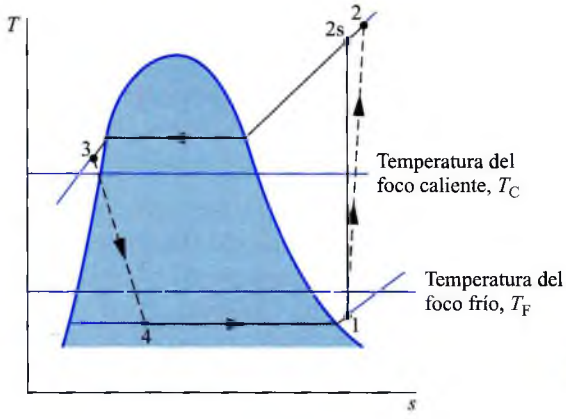


Figura 10.5 Diagrama *T*-*s* del ciclo real de compresión de vapor.

Las temperaturas de operación del ciclo de refrigeración por compresión de vapor quedan fijadas por la temperatura T_F a mantener en el foco frío y la temperatura T_C del foco caliente a la que se descarga el calor. La Fig. 10.5 muestra varias de las características correspondientes a un ciclo *real* de compresión de vapor. Tal como se ve en la figura, la transferencia de calor entre el refrigerante y las regiones caliente y fría no se produce de manera reversible: la temperatura del refrigerante en el evaporador debe ser menor que T_F, mientras que su temperatura en el condensador debe ser mayor que T_C. Tales irreversibilidades tienen un efecto significativo sobre el funcionamiento del ciclo. En particular, el coeficiente de operación se reduce cuando la temperatura media en el evaporador disminuye o cuando la temperatura media del refrigerante en el condensador aumenta. El ejemplo 10.2 proporciona una muestra de esto.

Ejemplo 10.2

PROBLEMA EFECTO DE LAS IRREVERSIBILIDADES EN LA TRANSFERENCIA DE CALOR SOBRE EL COEFICIENTE DE OPERACIÓN

Modifíquese el Ejemplo 10.1 considerando diferencias de temperatura entre el refrigerante y los focos caliente y frío. En el compresor entra vapor saturado a −10°C. Del condensador sale líquido saturado a 9 bar. Determine para este ciclo de refrigeración con compresión de vapor **(a)** la potencia del compresor, en kW, **(b)** la capacidad de refrigeración, en ton, **(c)** el coeficiente de operación. Compárense estos resultados con los del Ejemplo 10.1.

SOLUCIÓN

Conocido: Un ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor opera con refrigerante 134a como fluido de trabajo. Se dan la temperatura del evaporador, la presión del condensador y también el flujo másico.

Se debe hallar: La potencia del compresor, en kW, la capacidad de refrigeración, en ton, y el coeficiente de operación. Compárense estos resultados con los del Ejemplo 10.1.

Datos conocidos y diagramas:

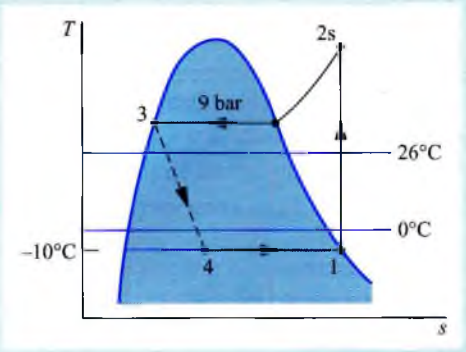


Figura E.10.2

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente del ciclo se analiza como un volumen de control en situación estacionaria. Los volúmenes de control se indican con líneas de trazos en el esquema que acompaña al Ejemplo 10.1
2. Excepto para el proceso en la válvula de expansión, que es un proceso de estrangulación, todos los procesos que sufre el refrigerante son internamente reversibles.
3. El compresor y la válvula de expansión operan adiabáticamente.
4. Se desprecian los efectos de las energías cinética y potencial son insignificantes.
5. En el compresor entra vapor saturado y del condensador sale líquido saturado.

Análisis: Comencemos determinando cada uno de los estados principales localizados en el diagrama T-s adjunto. A la entrada del compresor el refrigerante es vapor saturado a –10°C, luego, de la Tabla A-10, $h_1 = 241{,}35$ kJ/kg y $s_1 = 0{,}9253$ kJ/kg·K.

El vapor sobrecalentado en el estado 2s se determina a partir de $p_2 = 9$ bar y por el hecho de que en la compresión adiabática internamente reversible la entropía específica es constante. Interpolando en la Tabla A-12 nos da $h_{2s} = 272{,}39$ kJ/kg.

El estado 3 es líquido saturado a 9 bar, luego $h_3 = 99{,}56$ kJ/kg. La expansión en la válvula es un proceso de estrangulación, luego $h_4 = h_3$.

(a) Potencia en el compresor

$$\dot{W}_c = \dot{m}(h_{2s} - h_1)$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico de refrigerante. Sustituyendo valores

$$\dot{W}_c = (0{,}08 \text{ kg/s})\,(272{,}39 - 241{,}35) \text{ kJ/kg} \left|\frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}}\right|$$

$$= 2{,}48 \text{kW}$$

(b) La capacidad de refrigeración es

$$\dot{Q}_e = \dot{m}(h_1 - h_4)$$

$$= (0{,}08 \text{ kg/s})\,|60 \text{ s/min}|\,(241{,}35 - 99{,}56) \text{ kJ/kg} \left|\frac{1 \text{ ton}}{211 \text{ kJ/min}}\right|$$

$$= 3{,}23 \text{ ton}$$

(c) El coeficiente de operación β es

$$\beta = \frac{\dot{Q}_e}{\dot{W}_c} = \frac{h_1 - h_4}{h_{2s} - h_1} = \frac{245{,}35 - 99{,}56}{272{,}39 - 241{,}35} = 4{,}57$$

Comparando los resultados de este ejemplo con los del Ejemplo 10.1, la potencia del compresor es mayor en este caso. Además, la capacidad de refrigeración es menor que en el Ejemplo 10.1. Esto ilustra la considerable influencia que la irreversibilidad térmica en el condensador y en el evaporador tiene sobre el funcionamiento.

Volviendo a la Fig. 10.5, podemos identificar otra característica del funcionamiento de un ciclo real de compresión de vapor. Se trata del efecto de las irreversibilidades presentes durante la compresión, lo que se representa mediante una línea discontinua para indicar el proceso de compresión desde el estado 1 al estado 2. Esta línea de puntos refleja el incremento de entropía específica que acompaña a la compresión *adiabática* irreversible. Comparando el ciclo 1-2-3-4-1 con el ciclo ideal correspondiente 1-2s-3-4-1, la capacidad de refrigeración es en ambos la misma, pero el trabajo consumido es mayor en el caso de la compresión irreversible que en el ciclo ideal. Consecuentemente, el coeficiente de operación del ciclo 1-2-3-4-1 es menor que el del ciclo 1-2s-3-4-1. El efecto de la compresión irreversible se puede contabilizar utilizando el rendimiento isoentrópico del compresor, que para los estados designados en la Fig. 10.5 viene dado por

$$\eta_c = \frac{(\dot{W}_c/\dot{m})_s}{(\dot{W}_c/\dot{m})} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}$$

Debido a los efectos de rozamiento, que provocan caídas de presión en el refrigerante que fluye a través del evaporador, el condensador y las tuberías que conectan los componentes, aparecen desviaciones adicionales respecto al ciclo ideal. Las caídas de presión no se muestran en el diagrama *T-s* de la Fig. 10.4 y, para simplificar, se ignoran en la discusión siguiente. La mayoría de los aspectos importantes tratados en discusión anterior sobre el funcionamiento del sistema de refrigeración se ilustran en los tres ejemplos siguientes.

Finalmente, otras dos características adicionales del ciclo real se recogen en la Fig. 10.5. Una de ellas es la condición de vapor sobrecalentado en la salida del evaporador (estado 1), que difiere de la condición mostrada a la salida del evaporador en la Fig. 10.4. Otra es el subenfriamiento del estado a la salida del condensador (estado 3), que difiere de las condiciones de líquido saturado que muestra la Fig. 10.4.

El Ejemplo 10.3 ilustra los efectos que la compresión irreversible y la salida subenfriada del condensador producen sobre el comportamiento del sistema de refrigeración por compresión de vapor.

Ejemplo 10.3

PROBLEMA CICLO REAL DE REFRIGERACIÓN POR COMPRESIÓN DE VAPOR

Reconsidérese el ciclo de refrigeración por compresión de vapor del Ejemplo 10.2, pero considerando en el análisis que el compresor tiene una eficiencia del 80% y que el líquido sale del condensador a 30°C. Determine para este ciclo modificado **(a)** la potencia del compresor, en kW, **(b)** la capacidad de refrigeración, en ton, **(c)** el coeficiente de operación, y **(d)** las exergías destruidas en el compresor y en la válvula de expansión, en kW, para $T_0 = 299$ K (26°C).

SOLUCIÓN

Conocido: En el ciclo de refrigeración por compresión de vapor el compresor tiene una eficiencia del 80%.

Se debe hallar: La potencia del compresor, en kW, la capacidad de refrigeración, en ton, el coeficiente de operación y las exergías destruidas en el compresor y en la válvula de expansión, en kW.

Datos conocidos y diagramas:

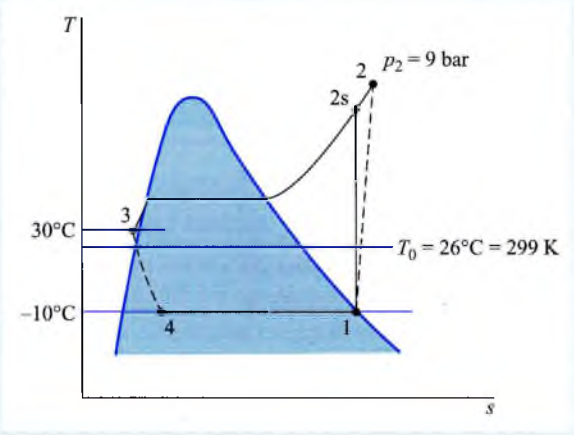


Figura E.10.3

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente se analiza como un volumen de control en situación estacionaria.
2. No hay pérdidas de presión en el evaporador ni en el condensador.
3. El compresor opera adiabáticamente con una eficiencia del 80%. La expansión en la válvula es un proceso de estrangulación.
4. Se desprecian los efectos de las energías cinética y potencial.
5. En el compresor entra vapor saturado a −10°C y del condensador sale líquido a 30°C.
6. La temperatura ambiente para el cálculo de exergías es $T_0 = 299$ K (26°C).

Análisis: Se empieza determinando los estados principales. El estado 1 es el mismo que en el Ejemplo 10.2, entonces $h_1 = 241{,}35$ kJ/kg y $s_1 = 0{,}9253$ kJ/kg·K.

Debido a la presencia de irreversibilidades en el proceso de compresión adiabática, hay un incremento de entropía específica entre la entrada y la salida del compresor. El estado a la salida del compresor, estado 2, se determina utilizando la eficiencia del compresor

$$\eta_c = \frac{(\dot{W}_c/\dot{m})_s}{\dot{W}_c/\dot{m}} = \frac{(h_{2s} - h_1)}{(h_2 - h_1)}$$

donde h_{2s} es la entalpía específica en el estado 2s, como se ve en el diagrama T-s adjunto. De la solución del Ejemplo 10.2, $h_{2s} = 272{,}39$ kJ/kg. Sustituyendo los valores conocidos se determina h_2

$$h_2 = \frac{h_{2s} - h_1}{\eta_c} + h_1 = \frac{(272{,}39 - 241{,}35)}{0{,}80} + 241{,}35 = 280{,}15 \text{kJ/kg}$$

El estado 2 se determina con la entalpía específica h_2 y la presión, $p_2 = 9$ bar. Interpolando en la Tabla A-12, la entropía específica es $s_2 = 0{,}9497$ kJ/kg·K.

El estado a la salida del condensador, zona 3, está en la región de líquido. Partiendo de líquido saturado a 30°C, la entalpía específica se calcula utilizando la Ec. 3.14 como sigue: $h_3 \approx h_f(T_3) = 91{,}49$ kJ/kg. De modo similar, con la Ec. 6.7, la entropía específica en el estado 3 es $s_3 \approx s_f = 0{,}3396$ kJ/kg·K.

En la válvula de expansión ocurre un proceso de estrangulación, por tanto $h_4 = h_3$. El título y la entropía específica en el estado 4 son, respectivamente,

$$x_4 = \frac{h_4 - h_{f4}}{h_{g4} - h_{f4}} = \frac{91{,}49 - 36{,}97}{204{,}39} = 0{,}2667$$

y

$$s_4 = s_{f4} + x_4 (s_{g4} - s_{f4}) = 0{,}1486 + (0{,}2667)\,(0{,}9253 - 0{,}1486) = 0{,}3557 \text{ kJ/kg·K}$$

(a) La potencia del compresor es

$$\dot{W}_c = \dot{m}(h_2 - h_1)$$
$$= (0{,}08 \text{ kg/s})\,(280{,}15 - 241{,}35)\text{kJ/kg} \left| \frac{1\text{kW}}{1\text{kJ/s}} \right| = 3{,}1 \text{ kW}$$

(b) La capacidad de refrigeración es

$$\dot{Q}_e = \dot{m}(h_1 - h_4)$$
$$= (0{,}08 \text{ kg/s})(60 \text{ s/min})(241{,}35 - 91{,}49) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \left| \frac{1 \text{ ton}}{211 \text{ kJ/min}} \right|$$
$$= 3{,}41 \text{ ton}$$

(c) El coeficiente de operación es

$$\beta = \frac{(h_1 - h_4)}{(h_2 - h_1)} = \frac{(241{,}35 - 91{,}49)}{(280{,}15 - 241{,}35)} = 3{,}86$$ (1)

(d) Las exergías destruidas en el compresor y en la válvula de expansión se pueden calcular mediante el balance de exergía o utilizando la relación $(\dot{A}_d)_c = T_0\, \dot{\sigma}_{vc}$, donde $\dot{\sigma}_{vc}$ es la entropía generada determinada con el balance de entropía. Con esto, las exergías destruidas para el compresor y la válvula son, respectivamente,

$$(\dot{A}_d)_c = \dot{m}\, T_0\, (s_2 - s_1) \qquad \text{y} \qquad (\dot{A}_d)_v = \dot{m}\, T_0\, (s_4 - s_3)$$

Sustituyendo valores

$$(\dot{A}_d)_c = \left(0{,}08 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)(299\text{K})\,(0{,}9497 - 0{,}9253) \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \left| \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} \right| = 0{,}58\text{kW}$$ (2)

y

$$(\dot{A}_d)_v = (0{,}08)\,(299)(0{,}3557 - 0{,}3396) = 0{,}39 \text{ kW}$$

---

1 Las irreversibilidades en el compresor provocan un incremento de la potencia necesaria respecto a la compresión isoentrópica del Ejemplo 10.2. Como consecuencia, en este caso el coeficiente de operación es menor.

2 Las exergías destruidas calculadas en el apartado (d) representan la exergía destruida por las irreversibilidades al circular el refrigerante por el compresor y por la válvula. Los porcentajes de potencia suministrada (exergía que entra en el compresor como trabajo) que se destruye en estos dos componentes son 18,7 y 12,6%, respectivamente.

10.3 PROPIEDADES DE LOS REFRIGERANTES

Desde 1940, aproximadamente, hasta los primeros años 90, los refrigerantes más utilizados en sistemas de refrigeración por compresión de vapor eran los CFCs, que contienen gas cloro (clorofluorocarbonos). El Refrigerante 12 (CCl_2F_2) es uno de ellos. Debido a la preocupación por los efectos de los refrigerantes halogenados sobre la capa protectora de

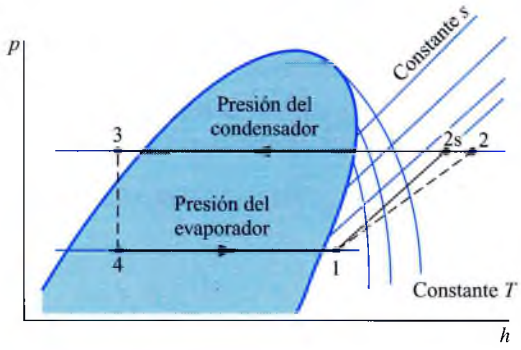


Figura 10.6 Características principales del diagrama presión-entalpía para un refrigerante típico, con representación de un ciclo por compresión de vapor.

ozono se ha llegado a una serie de acuerdos internacionales para eliminar el uso de los CFCs. Se han desarrollado diversos tipos de refrigerantes que contienen diferentes cantidades de hidrógeno en sustitución de los átomos de cloro, los cuales tienen menor potencial para dividir el ozono que el correspondiente a los que contienen mayor cantidad de cloro, como es el caso del Refrigerante 12. Los refrigerantes HFCs no contienen cloro. El refrigerante 134a (CF_3CH_2F) es considerado por muchos ambientalistas un sustituto aceptable para el R12, y lo ha reemplazado en muchas aplicaciones.

El refrigerante 22 ($CHClF_2$) es del tipo de los HCFCs que contiene algún hidrógeno en lugar de átomos de cloro. Aunque el Refrigerante 22 y otros HCFCs son ampliamente utilizados todavía, en la actualidad se mantienen discusiones que pueden dar como resultado que queden fuera del mercado en un futuro próximo. El amoníaco (NH_3), que fue ampliamente utilizado en los primeros pasos de la refrigeración por compresión de vapor, está siendo de nuevo considerado con cierto interés como una alternativa a los CFCs porque no contiene cloro. El amoníaco es también importante en los sistemas de refrigeración por absorción estudiados en la Sec. 10.5. Los hidrocarburos como el propano (C_3H_8) y el metano (CH_4) se están también investigando para su uso como refrigerantes.

En las tablas del Apéndice se incluyen las propiedades termodinámicas del amoníaco, propano y Refrigerantes 22 y 134a. Estos datos nos permiten estudiar los sistemas más utilizados para refrigeración y bomba de calor e investigar algunos de los efectos que para los ciclos de refrigeración supone el utilizar fluidos de trabajo alternativos.

diagrama p-h

El diagrama de propiedades termodinámicas más utilizado en el campo de la refrigeración es el de presión-entalpía o ***diagrama p-h.*** La Fig. 10.6 muestra las principales características de tal diagrama de propiedades. Los estados principales del ciclo con compresión de vapor de la Fig. 10.5 se localizan en este diagrama *p-h.* Se propone como ejercicio representar en un diagrama *p-h* los ciclos de los Ejemplos 10.1, 10.2 y 10.3. En los textos que estudian la refrigeración se dan tablas de propiedades y diagramas *p-h* de la mayoría de los refrigerantes.

Selección de refrigerantes. Las temperaturas del refrigerante en evaporador y condensador vienen determinadas por las temperaturas de los focos frío y caliente, respectivamente, con los que el sistema interacciona térmicamente. Dichas temperaturas determinan, a su vez, las presiones de operación en evaporador y condensador. Consecuentemente, la selección de un refrigerante específico se basa en sus relaciones presión-temperatura de saturación en el rango de la aplicación particular. Es deseable, en general, no utilizar presiones excesivamente bajas en el evaporador ni excesivamente altas en el condensador. Otras consideraciones a tener en cuenta en la selección de un refrigerante son la estabilidad química, la toxicidad, la corrosividad y el coste. El tipo de compresor también afecta a la

elección del refrigerante. Los compresores centrífugos son los mejores para bajas presiones y refrigerantes con gran volumen específico a baja presión. Los compresores alternativos funcionan mejor en intervalos de presión altos y son más aptos para manejar refrigerantes con volúmenes específicos pequeños.

10.4 SISTEMAS DE COMPRESIÓN DE VAPOR EN CASCADA Y MULTIETAPA

Para aplicaciones especiales, o para mejorar sus prestaciones, se utilizan variaciones del ciclo básico de refrigeración por compresión de vapor. En esta sección se presentan dos opciones. La primera es un *ciclo combinado,* configuración en la que se produce refrigeración a temperatura relativamente baja mediante una serie de sistemas de compresión de vapor, de modo que en cada uno se utiliza normalmente un refrigerante diferente. En la segunda opción, el trabajo de compresión se reduce a través de una *compresión multietapa con refrigeración* entre las etapas. Estas variaciones son análogas a las modificaciones del ciclo de potencia consideradas en los Caps. 8 y 9.

10.4.1 CICLOS EN CASCADA

Las configuraciones de ciclo combinado para refrigeración se llaman ciclos *en cascada.* En la Fig. 10.7 se muestra un ciclo en cascada en el que *dos* ciclos de refrigeración por com-

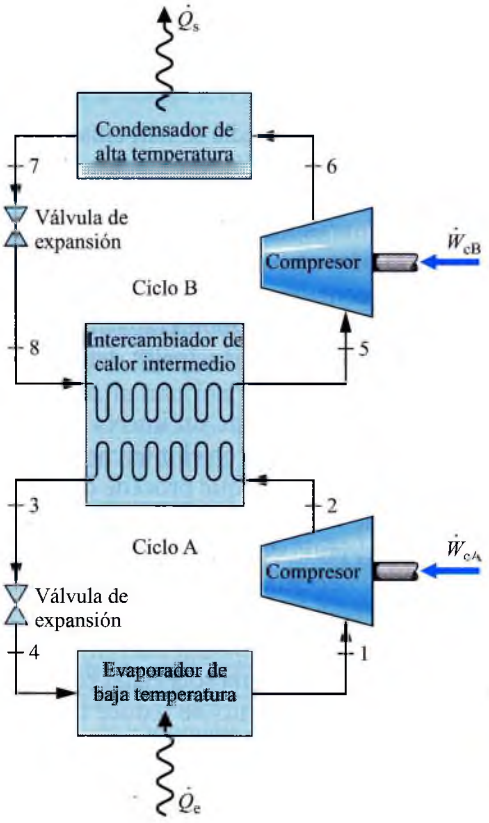


Figura 10.7 Ejemplo de un ciclo de refrigeración en cascada por compresión de vapor.

presión de vapor colocados en serie, los ciclos denominados A y B, comparten un intercambiador de calor a contracorriente. La energía cedida por la condensación del refrigerante del ciclo A, de temperatura más baja, se utiliza para evaporar el refrigerante en el ciclo B de temperatura más alta. El efecto refrigerante deseado se produce en el evaporador de baja temperatura, y la cesión de calor del ciclo global tiene lugar en el condensador de alta temperatura. El coeficiente de operación es la relación entre el efecto de refrigeración y el trabajo *total* gastado:

$$\beta = \frac{\dot{Q}_e}{\dot{W}_{cA} + \dot{W}_{cB}}$$

Los flujos másicos en los ciclos A y B pueden ser diferentes. Sin embargo, la relación de flujos másicos se obtiene de los balances de masa y energía del intercambiador intermedio a contracorriente que sirve como condensador para el ciclo A y como evaporador para el ciclo B. Aunque la Fig. 10.7 sólo muestra dos ciclos, pueden emplearse ciclos en cascada con tres o más ciclos individuales.

La mayor ventaja de un sistema en cascada, con un intercambiador de calor de tipo cerrado como el mostrado en la Fig. 10.7, es que los refrigerantes en las dos o más etapas se pueden seleccionar para tener presiones razonables en el evaporador y el condensador en los dos o más intervalos de temperatura. En un sistema en doble cascada, para el ciclo A debe seleccionarse un refrigerante que tenga una relación temperatura-presión de saturación que proporcione refrigeración a temperatura relativamente baja sin una presión en el evaporador excesivamente baja. El refrigerante para el ciclo B deberá tener unas características de saturación que permitan su condensación a la temperatura requerida sin una presión en el condensador excesivamente alta.

10.4.2 COMPRESIÓN MULTIETAPA CON REFRIGERACIÓN INTERMEDIA

Las ventajas de la compresión multietapa con refrigeración intermedia se han citado en la Sec. 9.8, al tratar los sistemas de potencia con gas. La refrigeración en los sistemas de potencia con gas se produce por la transferencia, a baja temperatura, de calor al ambiente. En sistemas de refrigeración, la temperatura del refrigerante es menor que la del ambiente para la mayoría de los ciclos, por lo que debe utilizarse otro medio para enfriar el refrigerante y obtener el correspondiente ahorro de la energía consumida por el compresor. En la Fig. 10.8 se muestra una configuración para una compresión con doble etapa que utiliza el propio refrigerante como medio de enfriamiento. Los estados principales del refrigerante para un ciclo ideal se representan en el diagrama *T-s* adjunto.

La refrigeración intermedia se produce en este ciclo por medio de un intercambiador de mezcla. El vapor saturado entra a temperatura relativamente baja en el intercambiador, estado 9, donde se mezcla con el refrigerante, a mayor temperatura, que procede de la primera etapa de compresión en el estado 2. La corriente de mezcla sale del intercambiador a temperatura intermedia en el estado 3, y se comprime, en el compresor de la segunda etapa, hasta la presión del condensador en el estado 4. Se necesita menos trabajo por unidad de masa para la compresión de 1 a 2 seguida por la compresión de 3 a 4 que para la compresión en una sola etapa 1-2-a. Además, la temperatura de entrada del refrigerante en el condensador, estado 4, es menor que para la compresión de una sola etapa en la que el refrigerante debe entrar en el condensador en el estado a. Por tanto, se reduce también la irreversibilidad externa asociada con la transferencia de calor en el condensador.

cámara flash

Un papel primordial en el ciclo de la Fig. 10.8 es el que corresponde al separador líquido-vapor, llamado ***cámara flash***. El refrigerante sale del condensador en el estado 5,

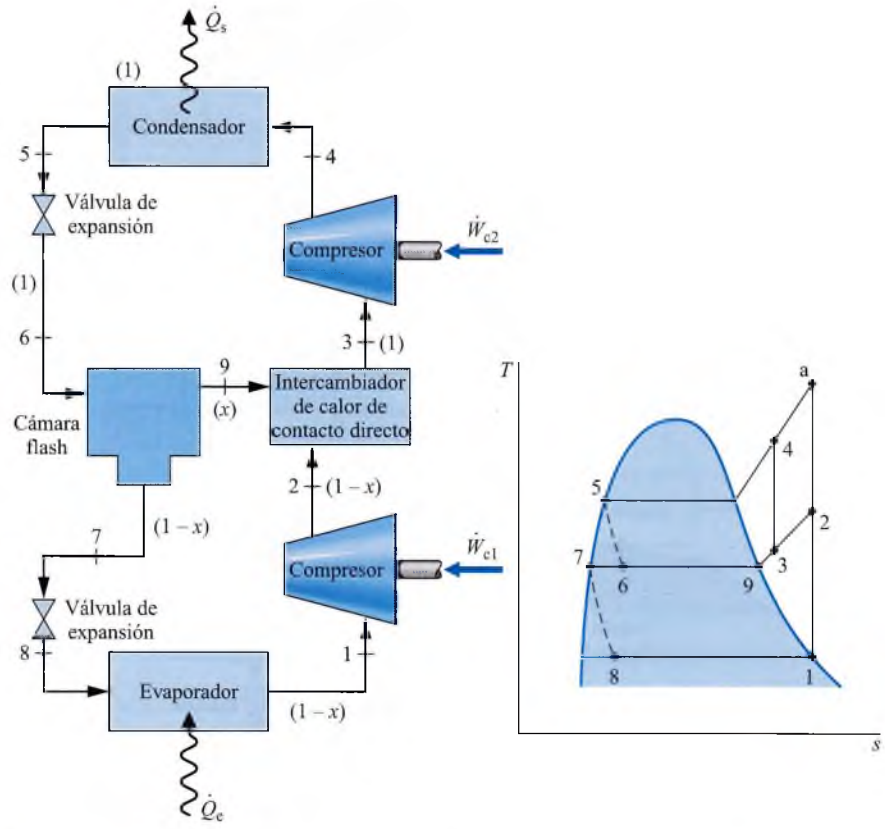


Figura 10.8 Ciclo de refrigeración con dos etapas de compresión y refrigeración intermedia flash.

se expande en una válvula y entra en la cámara flash en el estado 6 como mezcla de líquido-vapor con título x. En la cámara flash, los componentes líquido y vapor se separan en dos corrientes. El vapor saturado sale de la cámara flash y entra en el intercambiador de calor en el estado 9, donde se produce la refrigeración como se ha visto antes. El líquido saturado sale de la cámara flash en el estado 7 y se expande en una segunda válvula antes del evaporador. Tomando como base de cálculo la unidad de masa que fluye a través del condensador, la fracción de vapor formado en la cámara flash es igual al título x del refrigerante en el estado 6. La fracción de líquido formado es entonces $(1–x)$. En la Fig. 10.8 se indican en paréntesis las fracciones del flujo total en varias localizaciones.

10.5 REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN

refrigeración por absorción

En esta sección se estudian los ciclos de ***refrigeración por absorción.*** Estos ciclos tienen algunas características comunes a los ciclos con compresión de vapor considerados anteriormente, pero difieren en dos aspectos importantes. Uno es la naturaleza del proceso de compresión. En lugar de una compresión del vapor entre el evaporador y condensador, en un ciclo de absorción el refrigerante es absorbido por una sustancia secundaria, llamada absorbente, para formar una *solución líquida*. La solución líquida se *comprime* hasta alta presión. Dado que el volumen específico medio de la solución líquida es mucho menor que

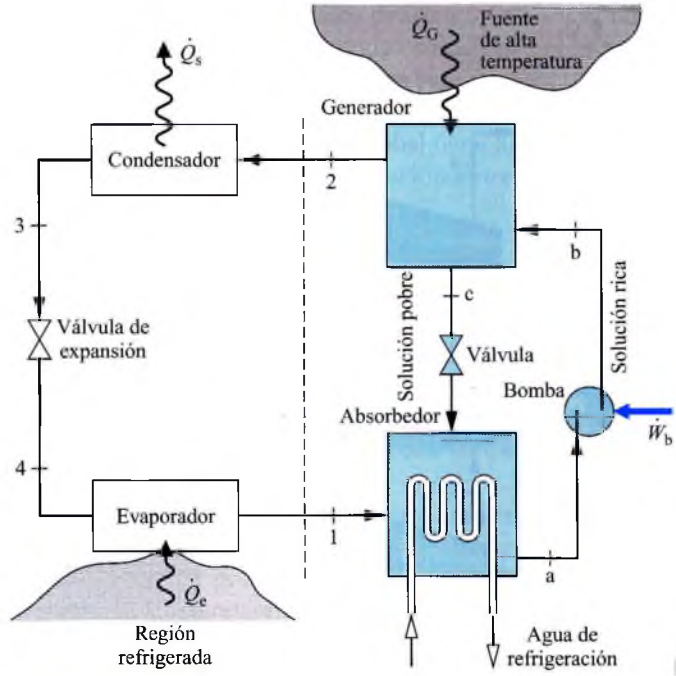


Figura 10.9 Sistema simple de absorción amoníaco-agua para refrigeración.

el del vapor de refrigerante, el trabajo necesario es significativamente menor (véase la Sec. 6.9 para su estudio). Consecuentemente, los sistemas de refrigeración por absorción tienen la ventaja, respecto a los sistemas con compresión de vapor, de necesitar menor potencia para la compresión.

La otra diferencia importante entre los sistemas por absorción y los sistemas por compresión de vapor es que en los primeros debe introducirse un medio para recuperar el refrigerante vapor a partir de la solución líquida antes de que el refrigerante entre en el condensador. Esto supone transferir calor desde una fuente a temperatura relativamente alta. Para este fin son particularmente económicos los vapores y calores residuales que de otra manera serían evacuados al ambiente sin aprovecharse. También, para proporcionar la fuente de calor, se puede quemar gas natural o algún otro combustible. Algunas aplicaciones prácticas de refrigeración por absorción utilizan fuentes de energía alternativas tales como las energías solar y geotérmica.

En la Fig. 10.10 se muestran esquemáticamente los componentes principales de un sistema de refrigeración por absorción. En este caso el refrigerante es amoníaco y el absorbente es agua. El amoníaco pasa a través del condensador, la válvula de expansión y el evaporador en la misma secuencia que en un sistema con compresión de vapor. Por otra parte, el compresor es sustituido por el conjunto absorbedor, bomba, generador y válvula que aparecen en la parte derecha del diagrama. En el ***absorbedor,*** el agua líquida absorbe el amoníaco vapor procedente del evaporador en el estado 1. La formación de esta solución líquida es exotérmica. Como la cantidad de amoníaco que puede disolverse en agua aumenta cuando la temperatura de la solución disminuye, alrededor del absorbedor circula agua de refrigeración para retirar la energía liberada al entrar el amoníaco en la solución, y mantener la temperatura del absorbedor lo más baja posible. En el punto a, la solución rica de amoníaco-agua deja

absorbedor

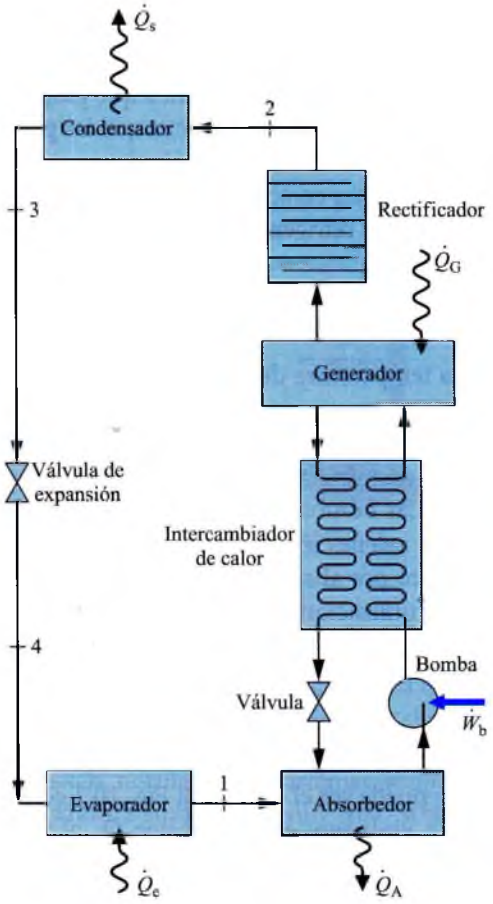


Figura 10.10 Sistema modificado de absorción amoníaco-agua.

el absorbedor y entra en la *bomba*, donde su presión aumenta hasta la del generador. En el ***generador***, el calor transferido desde una fuente a temperatura relativamente alta hace que el amoníaco vapor salga de la solución (proceso endotérmico), dejando una solución pobre de amoníaco-agua en el generador. El vapor liberado pasa al condensador en el estado 2, y la solución pobre restante en el estado c fluye a través de la *válvula* hacia el absorbedor. El trabajo consumido es solamente el necesario para operar la bomba, que es pequeño en comparación con el trabajo que se necesita para comprimir un refrigerante vapor entre los mismos niveles de presión. Sin embargo, los costes asociados con la fuente de calor y con los equipos que no se necesitan en los sistemas con compresión de vapor pueden anular la ventaja del menor trabajo de compresión.

generador

Los sistemas de amoníaco-agua empleados habitualmente tienen algunas modificaciones respecto al ciclo de absorción simple considerado antes. Dos de las modificaciones comunes se ilustran en la Fig. 10.10. En este ciclo se incluye un intercambiador de calor entre el generador y el absorbedor que permite precalentar la solución rica de amoníaco-agua antes de entrar en el generador, mediante la solución pobre que va desde el generador al absorbedor, reduciéndose el calor transferido al generador, $\dot{Q}_G$. La otra modificación que se muestra en la figura es el ***rectificador*** colocado entre el generador y el condensador. La función del rectificador es retirar las trazas de agua contenidas en el refrigerante antes

rectificador

de entrar en el condensador. Esto elimina la posibilidad de formación de hielo en la válvula de expansión y en el evaporador.

Otro tipo de sistema de absorción es el que utiliza *bromuro de litio* como absorbente y *agua* como refrigerante. Los principios básicos de operación son los mismos que para los sistemas amoníaco-agua. Para obtener refrigeración a temperaturas menores que las posibles con agua como refrigerante se puede combinar el sistema de absorción bromuro de litio-agua con otro ciclo que use un refrigerante con buenas características a bajas temperaturas, tal como el amoníaco, para formar un sistema de refrigeración en cascada.

10.6 BOMBA DE CALOR

El objetivo de una bomba de calor es mantener la temperatura dentro de una vivienda u otro edificio por encima de la temperatura ambiente, o proporcionar calor a ciertos procesos industriales que tienen lugar a temperatura elevada. Las bombas de calor tienen muchas características en común con los sistemas de refrigeración considerados antes, tanto de compresión de vapor como de absorción. Las bombas de calor por compresión de vapor se han adaptado bien a las aplicaciones de calefacción y comienzan a utilizarse cada vez más para esta finalidad. Las bombas de calor por absorción se han desarrollado para aplicaciones industriales y se está estudiando su utilización en calefacción. Para introducir algunos aspectos del funcionamiento de la bomba de calor, empezaremos por considerar el ciclo de Carnot de bomba de calor.

EL CICLO DE CARNOT DE BOMBA DE CALOR

Con un simple cambio de nuestro punto de vista se puede ver el ciclo de la Fig. 10.1 como una *bomba de calor*. Ahora el objetivo del ciclo, sin embargo, es ceder calor $\dot{Q}_s$ al foco caliente, que es el espacio que ha de ser calentado. En situación estacionaria, la cantidad de energía proporcionada al foco caliente por transferencia de calor es la suma de la energía cedida al fluido de trabajo por el foco frío, $\dot{Q}_e$, y el trabajo neto aportado al ciclo, $\dot{W}_{neto}$. Es decir,

$$\dot{Q}_s = \dot{Q}_e + \dot{W}_{neto} \tag{10.8}$$

El coeficiente de operación de *cualquier* ciclo de bomba de calor se define como la relación entre el efecto de calefacción y el trabajo neto necesario para conseguir este efecto. Para el ciclo de Carnot de la bomba de calor de la Fig. 10.1

$$\begin{aligned} \gamma_{máx} &= \frac{\dot{Q}_s/\dot{m}}{\dot{W}_c/\dot{m} - \dot{W}_t/\dot{m}} \\ &= \frac{\text{área 2-a-b-3-2}}{\text{área 1-2-3-4-1}} \\ &= \left(\frac{T_C\,(s_a - s_b)}{(T_C - T_F)(s_a - s_b)} = \frac{T_C}{T_C - T_F}\right) \end{aligned} \tag{10.9}$$

Esta ecuación, que se corresponde con la Ec. 5.10, representa el coeficiente de operación máximo teórico para cualquier ciclo de bomba de calor que opera entre dos regiones a temperaturas T_F y T_C. Las bombas de calor reales tienen coeficientes de operación que son menores que los calculados con la Ec. 10.9.

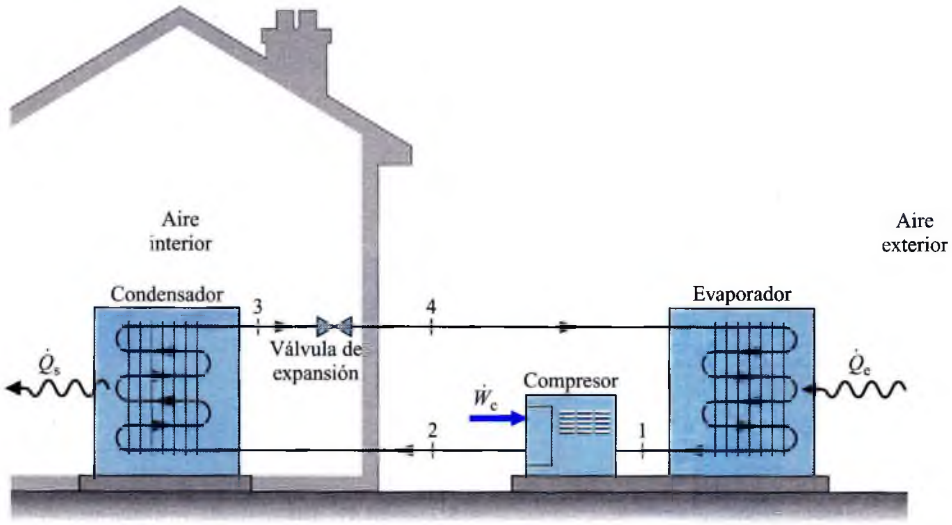


Figura 10.11 Sistema de bomba de calor por compresión de vapor, para calefacción.

El estudio de la Ec. 10.9 muestra que cuando la temperatura T_F del foco frío decrece, el coeficiente de operación de la bomba de calor de Carnot disminuye. Este comportamiento lo exhiben también las bombas de calor reales y sugiere que en las bombas de calor en las que el papel del foco frío lo realiza la atmósfera (el aire como fuente de la bomba de calor) se necesitan, normalmente, sistemas de apoyo para proporcionar calefacción los días en que la temperatura ambiente es muy baja. Si se usan fuentes tales como agua caliente o el terreno mismo, se pueden conseguir coeficientes de operación relativamente altos a pesar de las bajas temperaturas del aire ambiente y no se necesitan sistemas de apoyo.

BOMBAS DE CALOR POR COMPRESIÓN DE VAPOR

Las bombas de calor reales se apartan significativamente del modelo de ciclo de Carnot. Muchos de los sistemas utilizados actualmente son del tipo de compresión de vapor. El método de análisis de las bombas de calor por compresión de vapor es el mismo que para los ciclos de refrigeración por compresión de vapor estudiados anteriormente. En ambos casos también son aplicables las discusiones anteriores sobre la desviación de los sistemas reales respecto de la situación ideal.

Como ilustra la Fig. 10.11, una ***bomba de calor por compresión de vapor*** para calefacción tiene los mismos componentes básicos que un sistema de refrigeración por compresión de vapor: compresor, condensador, válvula de expansión y evaporador. Sin embargo, el objetivo de este sistema es diferente. En una bomba de calor, $\dot{Q}_e$ procede del ambiente y $\dot{Q}_s$ se dirige a la vivienda como efecto deseado. El trabajo neto que entra es el necesario para conseguir este efecto.

bomba de calor por compresión de vapor

El coeficiente de operación de una bomba de calor por compresión de vapor simple con los estados designados en la Fig. 10.11 es

$$\gamma = \frac{\dot{Q}_s/\dot{m}}{\dot{W}_c/\dot{m}} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} \tag{10.10}$$

El valor de γ nunca puede ser menor que la unidad.

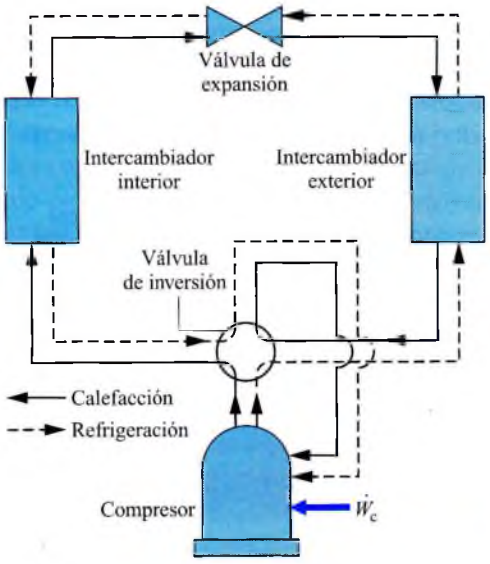


Figura 10.12 Ejemplo de una bomba de calor invertible aire-aire.

Para transferir calor al refrigerante a su paso por el evaporador se pueden utilizar muchos tipos de fuentes de calor. Entre éstas se incluye la atmósfera, la tierra y el agua de lagos, ríos o pozos. El líquido que circula por un panel solar y se almacena en un depósito aislado también se puede utilizar como fuente para una bomba de calor. Las bombas de calor industriales emplean calores residuales o corrientes de gases o líquidos calientes como fuentes a baja temperatura, siendo capaces de conseguir temperaturas relativamente altas en el condensador

bomba de calor aire-aire

En los tipos más comunes de bombas de calor por compresión de vapor para calefacción, el evaporador está comunicado térmicamente con la atmósfera. Este tipo de ***bomba de calor aire-aire*** también puede proporcionar refrigeración en verano usando una válvula de cuatro vías, como se ve en la Fig. 10.12. Las líneas continuas muestran el diagrama de flujos en el funcionamiento para calefacción, tal como se ha descrito antes. Cuando se utilizan los mismos componentes para acondicionamiento de aire, cambia la disposición de la válvula de cuatro vías y el refrigerante sigue el diagrama de flujos indicado por las líneas de trazos. En el funcionamiento para refrigeración, el intercambiador de calor exterior es el condensador, y el intercambiador de calor interior es el evaporador. Aunque la instalación y operación de las bombas de calor pueden ser más costosas que para otros sistemas de calefacción, pueden ser competitivas cuando se considera la posibilidad de su doble uso.

10.7 SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN CON GAS

sistemas de refrigeración con gas

Todos los sistemas de refrigeración analizados hasta ahora implican cambios de fase. A continuación se estudian los ***sistemas de refrigeración con gas,*** en los que el fluido de trabajo permanece siempre como gas. Los sistemas de refrigeración con gas tienen un número importante de aplicaciones. Se utilizan para conseguir temperaturas muy bajas que permiten la licuación de aire y otros gases y para otras aplicaciones específicas tales como la refrigeración de cabinas de aviones. El ciclo Brayton de refrigeración se presenta como un tipo importante de sistema de refrigeración de gas.

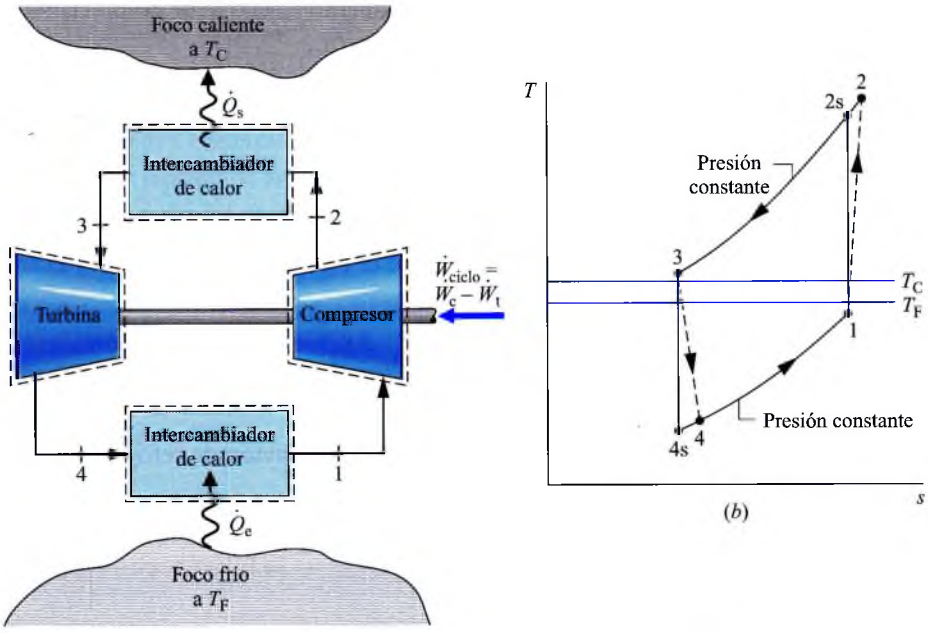


Figura 10.13 Ciclo Brayton de refrigeración.

EL CICLO BRAYTON DE REFRIGERACIÓN

ciclo Brayton de refrigeración

El ***ciclo Brayton de refrigeración*** es el inverso del ciclo Brayton cerrado de potencia visto en la Sec. 9.6. Un esquema del ciclo Brayton invertido aparece en la Fig. 10.13a. El gas refrigerante, que puede ser aire, entra en el compresor en el estado 1, donde la temperatura es algo menor que la temperatura del foco frío, T_F, y se comprime hasta el estado 2. El gas se enfría entonces hasta el estado 3, donde la temperatura del gas se aproxima a la temperatura del foco caliente, T_C. A continuación, el gas se expansiona hasta el estado 4, donde su temperatura, T_4, es mucho menor que la de la zona refrigerada. La refrigeración se produce por transferencia de calor desde la zona refrigerada hacia el gas cuando éste pasa desde el estado 4 al estado 1, completándose el ciclo. El diagrama *T*-*s* de la Fig. 10.13b muestra un ciclo Brayton *ideal* de refrigeración, denotado por 1-2s-3-4s-1, en el que se supone que todos los procesos son internamente reversibles y que los procesos en la turbina y compresor son adiabáticos. También se muestra el ciclo 1-2-3-4-1, que indica los efectos de las irreversibilidades durante la compresión y expansión adiabáticas. Se han ignorado las pérdidas de presión por rozamiento.

Análisis del ciclo. El método de análisis del ciclo Brayton de refrigeración es similar al del ciclo Brayton de potencia. Así, en situación estacionaria, el trabajo del compresor y de la turbina por unidad de masa serán, respectivamente,

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = h_2 - h_1 \qquad \text{y} \qquad \frac{\dot{W}_t}{\dot{m}} = h_3 - h_4$$

En la obtención de estas expresiones se han despreciado la transferencia de calor con el ambiente y las variaciones de energía cinética y potencial. En los sistemas de refrigeración

con gas el trabajo desarrollado por la turbina es considerable, y no debe despreciarse como en los sistemas de refrigeración por compresión de vapor.

El calor transferido, o sea el efecto de refrigeración, desde el foco frío al gas refrigerante que circula por el intercambiador de calor a baja presión es

$$\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}} = h_1 - h_4$$

El coeficiente de operación es la relación entre el efecto de refrigeración y el trabajo neto consumido

$$\beta = \frac{\dot{Q}_e/\dot{m}}{\dot{W}_c/\dot{m} - \dot{W}_t/\dot{m}} = \frac{h_1 - h_4}{(h_2 - h_1) - (h_3 - h_4)} \tag{10.11}$$

En el siguiente ejemplo mostramos el análisis de un ciclo Brayton de refrigeracion, ideal.

Ejemplo 10.4

PROBLEMA CICLO BRAYTON IDEAL DE REFRIGERACIÓN

En el compresor de un ciclo Brayton de refrigeración entra aire a 1 atm y 270 K, con un flujo volumétrico de 1,4 m^3/s. Si la relación de compresión es 3 y a la entrada de la turbina la temperatura es 300 K, determine **(a)** la potencia *neta* necesaria, en kW, **(b)** la capacidad de refrigeración, en kW, y **(c)** el coeficiente de operación.

SOLUCIÓN

Conocido: Un ciclo Brayton ideal de refrigeración funciona con aire. Se dan las condiciones de entrada al compresor, la temperatura de entrada a la turbina y la relación de compresión del compresor.

Se debe hallar: La potencia *neta* necesaria, en kW, la capacidad de refrigeración, en kW, y el coeficiente de operación.

Datos conocidos y diagramas:

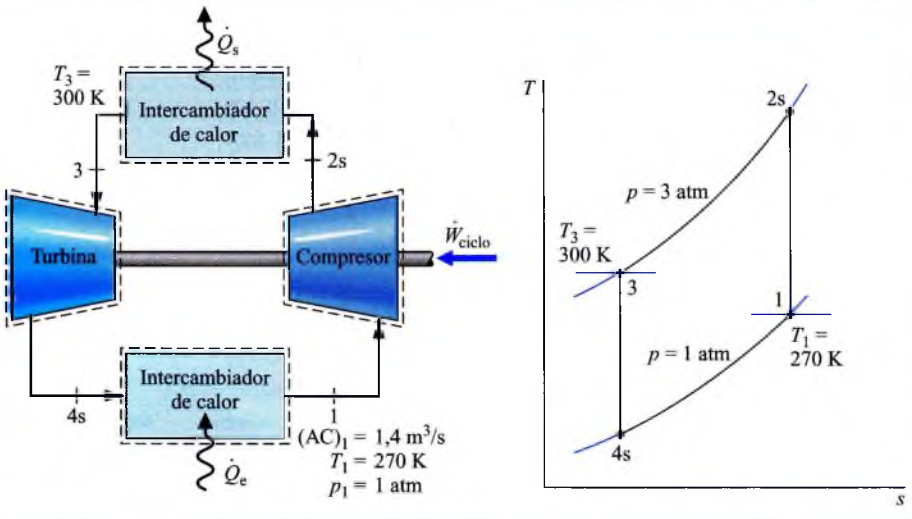


Figura E.10.4

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente del ciclo se analiza como un volumen de control en situación estacionaria. Los volúmenes de control se indican por líneas de trazos en el esquema adjunto.
2. La turbina y compresor son isoentrópicos
3. No hay pérdidas de presión en los intercambiadores de calor.
4. Se desprecian los efectos de las energías cinética y potencial.
5. El fluido de trabajo es aire, modelado como gas ideal.

Análisis: Se empieza el análisis determinando la entalpía específica en cada uno de los estados numerados del ciclo. En el estado 1, la temperatura es 270 K. De la Tabla A-22, $h_1 = 270{,}11$ kJ/kg, $p_{r1} = 0{,}9590$. Como el proceso de compresión es isoentrópico, h_{2s} se determina evaluando primero p_r en el estado 2s. Es decir,

$$p_{r2} = \frac{p_2}{p_1} p_{r1} = (3)\,(0{,}9590) = 2{,}877$$

Entonces, interpolando en la Tabla A-22, $h_{2s} = 370{,}10$ kJ/kg.

La temperatura dada por el estado 3 es $T_3 = 300$ K. De la Tabla A-22, $h_3 = 300{,}19$ kJ/kg y $p_{r3} = 1{,}3860$. La entalpía específica en el estado 4 se calcula con la relación isoentrópica

$$p_{r4} = p_{r3} \frac{p_4}{p_3} = (1{,}3860)\,(1/3) = 0{,}462$$

Interpolando en la Tabla A-22, $h_{4s} = 218{,}88$ kJ/kg.

(a) La potencia neta necesaria es

$$\dot{W}_{\text{ciclo}} = \dot{m}[(h_{2s} - h_1) - (h_3 - h_{4s})]$$

Esta expresión necesita el valor de $\dot{m}$, que se puede determinar de la relación entre el flujo volumétrico y el volumen específico a la entrada del compresor,

$$\dot{m} = \frac{(\text{AC})_1}{v_1}$$

Como $v_1 = (\bar{R}/M)T_1/p_1$,

$$\begin{aligned}\dot{m} &= \frac{(\text{AC})_1\, p_1}{(\bar{R}/M)\, T_1} \\ &= \frac{(1{,}4\ \text{m}^3/\text{s})\ 10^5 |\text{N/m}^2|}{\left(\dfrac{8314}{28{,}97}\dfrac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)(270\ \text{K})} \\ &= 1{,}81\,\frac{\text{kg}}{\text{s}}\end{aligned}$$

Finalmente,

$$\begin{aligned}\dot{W}_{\text{ciclo}} &= \left(1{,}81\,\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)[(370{,}10 - 270{,}11) - (300{,}19 - 218{,}88)]\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \\ &= 33{,}81\ \text{kW}\end{aligned}$$

(b) La capacidad de refrigeración es

$$\dot{Q}_e = \dot{m}(h_1 - h_{4s}) = \left(1{,}81\,\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right)(270{,}11 - 218{,}88)\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 92{,}73\ \text{kW}$$

(c) El coeficiente de operación es

$$\beta = \frac{\dot{Q}_e}{\dot{W}_{\text{ciclo}}} = \frac{92{,}73}{33{,}81} = 2{,}74$$

Nótese el valor relativamente bajo para el coeficiente de operación en este ciclo ideal respecto al del ciclo ideal por compresión de vapor del Ejemplo 10.1.

Las irreversibilidades dentro del compresor y de la turbina suponen una reducción significativa del coeficiente de operación respecto del que correspondería al ciclo ideal, ya que el trabajo requerido por el compresor aumenta y el obtenido en la turbina disminuye. Esto se comprueba en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 10.5

PROBLEMA CICLO BRAYTON DE REFRIGERACIÓN CON IRREVERSIBILIDADES

Reconsidérese el Ejemplo 10.4, pero incluyendo en el análisis que el compresor y la turbina tienen cada uno de ellos un rendimiento isoentrópico del 80%. Determine para el ciclo modificado **(a)** la potencia neta necesaria, en kW, **(b)** la capacidad de refrigeración, en kW, **(c)** el coeficiente de operación e interpretar su valor.

SOLUCIÓN

Conocido: Un ciclo Brayton de refrigeración funciona con aire. Se dan las condiciones a la entrada del compresor, la temperatura a la entrada de la turbina, y la relación de compresión en el compresor. El compresor y la turbina tienen cada uno de ellos un rendimiento del 80%.

Se debe hallar: La potencia neta necesaria, en kW, la capacidad de refrigeración, en kW. Además, el coeficiente de operación e interpretar su valor.

Datos conocidos y diagramas:

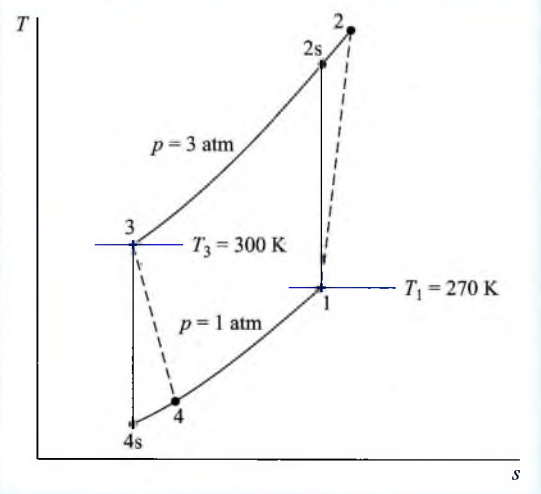


Figura E.10.5

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada componente del ciclo se analiza como un volumen de control en situación estacionaria.
2. El compresor y la turbina son adiabáticos
3. No hay pérdidas de presión en los intercambiadores de calor.
4. Se desprecian los efectos de las energías cinética y potencial.
5. El fluido de trabajo es aire, modelado como gas ideal.

Análisis:

(a) La potencia necesaria en el compresor se calcula utilizando el rendimiento isoentrópico del compresor, η_C. Entonces

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = \frac{(\dot{W}_c/\dot{m})_s}{\eta_c}$$

El valor del trabajo necesario por unidad de masa para la compresión isoentrópica, $(\dot{W}_c/\dot{m})_s$, se determina con los datos de la solución del Ejemplo 10.4 y es de 99,99 kJ/kg. La potencia real requerida será entonces

$$\dot{W}_c = \frac{\dot{m}(\dot{W}_c/\dot{m}_s)}{\eta_c} = \frac{(1{,}81 \text{ kg/s})(99{,}99 \text{ kJ/kg})}{0{,}8}$$
$$= 226{,}23 \text{ kW}$$

La potencia producida en la turbina se determina de forma similar, utilizando el rendimiento isoentrópico η_t. Es decir, $\dot{W}_t/\dot{m} = \eta_t(\dot{W}_t/\dot{m})_s$. Utilizando los datos de la solución del Ejemplo 10.4, $(\dot{W}_t/\dot{m})_s = 81{,}31$ kJ/kg. De aquí que el trabajo real de la turbina será

$$\dot{W}_t = \dot{m}\eta_t(\dot{W}_t/\dot{m})_s = (1{,}81 \text{ kg/s})(0{,}8)\left(81{,}31 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$$
$$= 117{,}74 \text{ kW}$$

La potencia *neta* necesaria en el ciclo es

$$\dot{W}_{\text{ciclo}} = 226{,}23 - 117{,}74 = 108{,}49 \text{ kW}$$

(b) La entalpía específica a la salida de la turbina, h_4, se necesita para calcular la capacidad de refrigeración. Esta entalpía se determina partiendo de $\dot{W}_t = \dot{m}(h_3 - h_4)$ para obtener $h_4 = h_3 - \dot{W}_t/\dot{m}$. Sustituyendo los valores conocidos,

$$h_4 = 300{,}19 - \left(\frac{117{,}74}{1{,}81}\right) = 235{,}14 \text{ kJ/kg}$$

La capacidad de refrigeración es entonces

$$\dot{Q}_e = \dot{m}(h_1 - h_4) = 1{,}81(270{,}11 - 235{,}14) = 63{,}30 \text{ kW}$$

(c) El coeficiente de operación es

$$\beta = \frac{\dot{Q}_e}{\dot{W}_{\text{ciclo}}} = \frac{63{,}30}{108{,}49} = 0{,}583$$

El coeficiente de operación en este ejemplo es menor que la unidad. Esto significa que el efecto de refrigeración es menor que el trabajo neto necesario para producirlo. Además, las irreversibilidades en el compresor y la turbina tienen un efecto significativo en el coeficiente de operación del sistema de refrigeración con gas. Esto se evidencia comparando estos resultados con los del Ejemplo 10.4. Las irreversibilidades provocan un incremento en el trabajo de compresión y una reducción en el trabajo producido en la turbina. La capacidad de refrigeración disminuye. El efecto global es que el coeficiente de operación desciende significativamente.

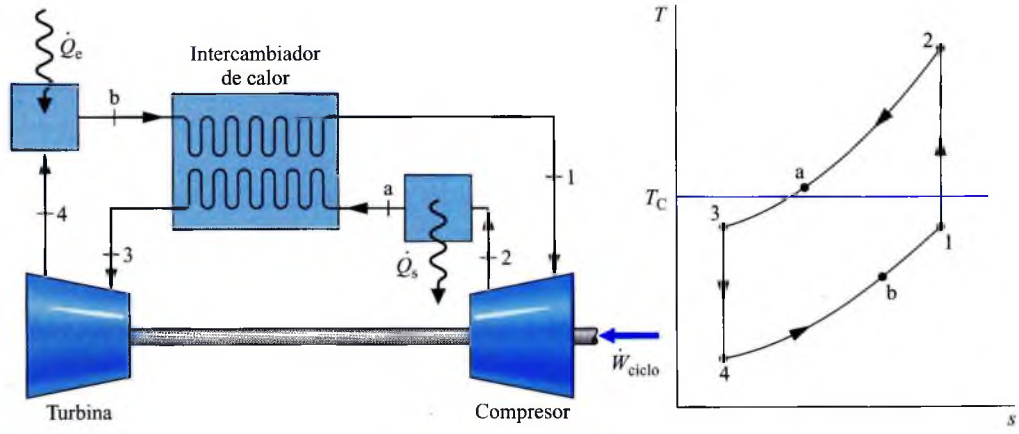


Figura 10.14 Ciclo Brayton de refrigeración con un intercambiador de calor regenerativo.

OTRAS APLICACIONES DE LA REFRIGERACIÓN CON GAS

Para obtener con el ciclo Brayton de refrigeración capacidades de refrigeración, incluso moderadas, se necesitan equipos capaces de producir grandes presiones y manejar flujos volumétricos elevados. Para aplicaciones de acondicionamiento de aire y procesos de refrigeración ordinarios, los sistemas de refrigeración por compresión de vapor son más baratos y presentan coeficientes de operación más altos que los sistemas de refrigeración con gas. Sin embargo, con las modificaciones adecuadas, los sistemas de refrigeración con gas se pueden utilizar para conseguir temperaturas de alrededor de −150°C, que son mucho menores que las que normalmente se obtienen en sistemas con compresión de vapor.

La Fig. 10.14 muestra el esquema y el diagrama *T-s* de un ciclo Brayton ideal que se ha modificado con la introducción de un intercambiador de calor regenerativo. El intercambiador de calor lleva el aire que entra a la turbina en el estado 3 hasta una temperatura *menor* que la temperatura ambiente T_C. El aire alcanza, en la expansión que sigue en la turbina, una temperatura mucho menor en el estado 4 gracias a la acción del intercambiador de calor regenerativo. Consecuentemente, el efecto de refrigeración producido desde el estado 4 hasta el estado b tiene lugar a una temperatura media menor.

En la Fig. 10.15 se muestra un ejemplo de aplicación de un sistema de refrigeración con gas para refrigerar una cabina de avión. Como se ve en la figura, una cantidad pequeña de aire, a alta presión, se extrae del compresor principal del motor y se enfría cediendo calor al ambiente. El aire a alta presión se expande después en una turbina auxiliar hasta la presión mantenida en la cabina. El aire reduce su temperatura en la expansión y es capaz de cumplir la función de refrigeración de la cabina. Como beneficio adicional, la expansión en la turbina proporciona parte de la potencia auxiliar necesaria en el avión. El tamaño y peso son consideraciones importantes en la selección de equipos para usar en aviones. Los sistemas de ciclo abierto, como el ejemplo dado aquí, utilizan compresores y turbinas rotativos de gran velocidad y *compactos*. Además, como el aire para refrigeración procede directamente del ambiente, se necesitan menos intercambiadores de calor que si se utilizara el fluido refrigerante de un ciclo con compresión de vapor.

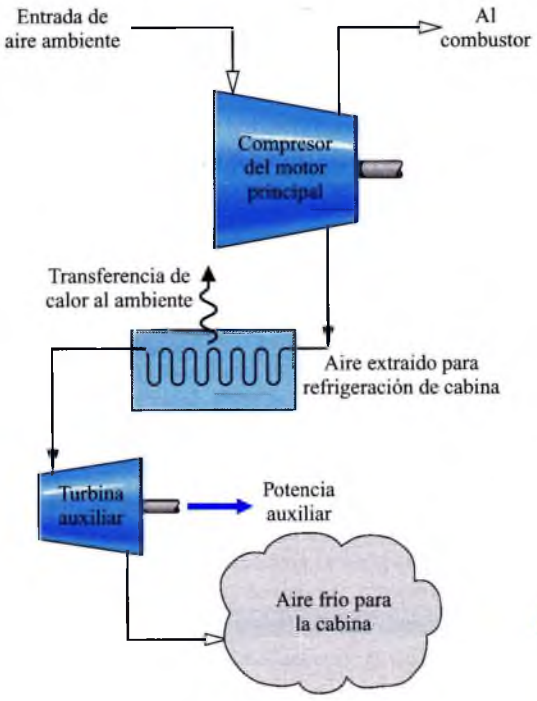


Figura 10.15 Aplicación de un sistema de refrigeración con gas para refrigerar una cabina de avión.

10.8 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

En este capítulo hemos considerado los sistemas de refrigeración y bomba de calor, incluyendo los sistemas de vapor en los que el refrigerante es alternativamente vaporizado y condensado, y los sistemas en los que el refrigerante permanece como gas. Los tres tipos principales de sistemas de refrigeración y bomba de calor discutidos son: ciclos por compresión de vapor, por absorción y ciclos Brayton inversos.

El comportamiento de los sistemas de refrigeración de vapor básicos se describe en términos del ciclo de compresión de vapor. Calculamos para este ciclo las principales transferencias de calor y trabajo junto a dos parámetros fundamentales: el coeficiente de operación y la capacidad de refrigeración. Consideramos también el efecto sobre el comportamiento del ciclo de irreversibilidades durante la compresión y en la expansión en la válvula, así como los efectos de la transferencia irreversible de calor entre los focos y caliente y frío y el refrigerante. Se consideran también modificaciones sobre el ciclo básico de refrigeración por compresión de vapor, incluidos los ciclos en cascada y de compresión múltiple con refrigeración intermedia.

Se presentan análisis cualitativos sobre las propiedades de los refrigerantes y se incluyen consideraciones para la selección de refrigerante. Los sistemas de refrigeración por absorción y los sistemas de bomba de calor también se estudian cualitativamente. Se incluye una discusión sobre los sistemas de bomba de calor por compresión de vapor y el capítulo concluye con un estudio de los sistemas de refrigeración de gas.

La siguiente lista proporciona una guía de estudio para este capítulo. Cuando se hayan completado el estudio del texto y los ejercicios de fin de capítulo, el estudiante deberá ser capaz de:

- escribir el significado de los conceptos listados al margen del texto del capítulo y entender cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de conceptos clave listados aquí resulta de particular importancia.

- representar los diagramas *T-s* para los ciclos de refrigeración por compresión de vapor, ciclos de bomba de calor y ciclos Brayton de refrigeración, mostrando correctamente la relación entre las temperaturas de los focos caliente y frío con las temperaturas del refrigerante.
- aplicar el primero y el segundo principios junto con los datos sobre propiedades para determinar el comportamiento de los ciclos de refrigeración por compresión de vapor, ciclos de bomba de calor y ciclos Brayton de refrigeración, incluyendo el cálculo de la potencia requerida, el coeficiente operación y la capacidad de refrigeración.
- representar diagramas esquemáticos de las modificaciones de los ciclos de compresión de vapor, incluidos los ciclos en cascada y los de compresión multietapa con refrigeración intermedia. En cada caso se debe poder aplicar los balances de masa y energía, el segundo principio y las propiedades de sustancias para determinar el funcionamiento.
- explicar el funcionamiento de los ciclos de absorción.

ciclo de refrigeración por compresión de vapor
capacidad de refrigeración
tonelada (ton) de refrigeración
refrigeración por absorción
sistema de bomba de calor
ciclo Brayton de refrigeración

Cuestiones para reflexionar

1. ¿Cuáles son las temperaturas en el interior del compartimiento de alimentos y en el congelador de tu frigorífico? ¿Conoces cuáles son los valores *recomendados* para dichas temperaturas?
2. ¿Cómo podría afectar la variación de la temperatura ambiente local al funcionamiento *térmico* de una máquina de distribución de refrescos?
3. Explica cómo puede interpretarse un frigorífico como una bomba de calor que calienta la cocina. Si conoces el coeficiente de operación del frigorífico, ¿podrías determinar su coeficiente de operación si lo consideras como bomba de calor?
4. Se precisan unos 300 kJ para congelar 1 kg de agua. ¿Cuánto hielo podría producir en 24 h una máquina de cubitos de hielo que tuviera una capacidad de refrigeración de 1 ton?
5. Con el diagrama *T-s* de la Fig. 10.1 se puede hacer una interpretación gráfica (en términos de superficies) del coeficiente de operación del ciclo de refrigeración de vapor de Carnot (Sec. 10,1). ¿Podrías hacer una interpretación similar para el coeficiente de operación de un ciclo de refrigeración por compresión de vapor?
6. ¿Recomendarías reemplazar la válvula de expansión del Ejemplo 10.3 por una turbina?
7. Recargas el sistema de aire acondicionado de tu coche con refrigerante cada cierto tiempo; sin embargo, el refrigerante de tu frigorífico lo recargas muy rara vez o nunca ¿Por qué?
8. ¿Sería el agua un refrigerante adecuado para usar en un frigorífico?
9. Representa en un diagrama *T-s*, un ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor en el que se realice la transferencia de calor al foco caliente con el refrigerante trabajando a presión supercrítica.
10. ¿Recomendarías una bomba de calor doméstica para su uso en un clima continental? ¿Y en un clima cálido y húmedo?

11. ¿Qué componentes contiene la unidad exterior de una bomba de calor doméstica?
12. En un anuncio se presenta un sistema de refrigeración por absorción que trabaja con gas natural. ¿Cómo se puede *enfriar* mediante la *combustión* de gas natural?
13. ¿Por qué es la temperatura T_C del ciclo de la Fig. 10.13 el límite máximo de la temperatura del estado 3? ¿Qué consideraciones prácticas podrían evitar alcanzar este límite?
14. Si se añade un regenerador al ciclo de refrigeración Brayton, como en la Fig. 10.14, ¿aumenta o disminuye el coeficiente de operación?

Problemas

Sistemas de refrigeración con vapor

10.1 Un ciclo de Carnot de refrigeración utiliza R-134a como fluido de trabajo. El refrigerante entra en estado de vapor saturado a 28°C en el condensador y sale líquido saturado. El evaporador funciona a la temperatura de –10°C. Determine, en kJ por kg de flujo de refrigerante:

(a) El trabajo consumido por el compresor.
(b) El trabajo desarrollado por la turbina.
(c) El calor absorbido por el refrigerante a su paso por el evaporador.

¿Cuál es el coeficiente de operación del ciclo?

10.2 El R-22 es el fluido de trabajo de un ciclo de Carnot de refrigeración para el que la temperatura del evaporador es 0°C. En el condensador entra vapor saturado a 40°C, y sale líquido saturado a la misma temperatura. El flujo másico es de 3 kg/min. Determine:

(a) El calor transferido al refrigerante a su paso por el evaporador, en kW.
(b) La potencia neta absorbida por el ciclo, en kW.
(c) El coeficiente de operación.

10.3 Un ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor, opera en situación estacionaria con R-134a como fluido de trabajo. En el compresor entra vapor saturado a –10°C, y del condensador sale líquido saturado a 28°C. El flujo másico es 5 kg/min. Determine:

(a) La potencia del compresor en kW.
(b) La capacidad de refrigeración, en ton.
(c) El coeficiente de operación.

10.4 Modifique el ciclo del problema 10.3 considerando que el vapor saturado está a 1,6 bar y que el líquido saturado deja el condensador a 9 bar. Conteste a las mismas cuestiones que en el problema 10.3.

10.5 En el compresor de un sistema ideal de refrigeración entra R 134a en estado de vapor saturado a –16 °C con un flujo volumétrico de 1 m^3/min. El refrigerante deja el condensador a 36°C y 10 bar. Determine:

(a) La potencia del compresor, en kW.
(b) La capacidad de refrigeración, en ton.
(c) El coeficiente de operación.

10.6 En un ciclo ideal de refrigeración por compresión el fluido de trabajo es amoníaco. La temperatura en el evaporador es –20°C y la presión en el condensador es 12 bar. En el compresor entra vapor saturado, y del condensador sale líquido saturado. El flujo másico de refrigerante es de 3 kg/min. Determine:

(a) El coeficiente de operación.
(b) La capacidad de refrigeración, en ton.

10.7 Para determinar el efecto del descenso de la temperatura del evaporador sobre el funcionamiento del ciclo ideal de refrigeración por compresión, calcule de nuevo el coeficiente de operación y la capacidad de refrigeración, en ton, para el ciclo del problema 10.6 cuando en el compresor entra vapor saturado a temperaturas comprendidas entre –40 y –10°C.

Todas las demás condiciones son las mismas que en el problema 10.6.

10.8 Para determinar el efecto del incremento de presión del condensador sobre el funcionamiento de un ciclo ideal de refrigeración por compresión, calcule de nuevo el coeficiente de operación y la capacidad de refrigeración, en ton, para el ciclo del problema 10.6 considerando en el condensador presiones comprendidas entre 8 y 16 bar. El resto de condiciones son las mismas que en el problema 10.6.

10.9 Modifíquese el ciclo del problema 10.4 asignando al compresor un rendimiento isoentrópico del 80% y haciendo que la temperatura del líquido a la salida del condensador sea 32°C. Determine, para el ciclo modificado

(a) La potencia del compresor, en kW.
(b) La capacidad de refrigeración, en ton.
(c) El coeficiente de operación.
(d) Las exergías destruidas en el compresor y en la válvula de expansión, en kW, para $T_0 = 28°C$.

10.10 En un sistema de refrigeración por compresión de vapor circula R-134a con un caudal de 6 kg/min. El refrigerante entra en el compresor a –10°C y 1,4 bar, y sale a 7 bar. El rendimiento isoentrópico del compresor es del 67%. No hay pérdida de presión del refrigerante a su paso por el condensador y evaporador. El refrigerante deja el condensador a 7 bar y 24°C. Despreciando la transferencia de calor entre el compresor y el ambiente, determine:

(a) El coeficiente de operación.

(b) La capacidad de refrigeración, en ton.

(c) Las exergías destruidas en el compresor y en la válvula de expansión, en kW.

(d) Las variaciones de exergía de flujo específica del refrigerante a su paso por el evaporador y condensador, respectivamente, en kJ/kg.

Tome $T_0 = 21°C$, $p_0 = 1$ bar.

10.11 Un sistema de refrigeración por compresión de vapor utiliza amoníaco como fluido de trabajo. Las presiones de evaporador y condensador son de 2 y 12 bar, respectivamente. El refrigerante pasa por los intercambiadores de calor sin pérdida de presión. A la entrada y salida del compresor, las temperaturas son –10°C y 140°C, respectivamente. La transferencia de calor desde el refrigerante en el condensador es 15 kW, y sale líquido a 12 bar y 28°C. Si el compresor funciona adiabáticamente, determine:

(a) La potencia del compresor, en kW.

(b) El coeficiente de operación.

10.12 Un sistema de refrigeración por compresión de vapor tiene una capacidad de 10 ton. En el compresor entra R-134a sobrecalentado a 15°C y 4 bar y el proceso puede considerarse politrópico, con $n = 1{,}01$. A la salida del condensador la presión es 11,6 bar y la temperatura 44°C. El condensador es refrigerado con agua que entra a 20°C y sale a 30°C sin pérdida de presión. El calor transferido entre el condensador y el ambiente se puede considerar despreciable. Determine:

(a) El flujo másico de refrigerante, en kg/s.

(b) La potencia mecánica consumida y el calor transferido por el compresor, en kW.

(c) El coeficiente de operación.

(d) El flujo másico del agua de refrigeración, en kg/s.

(e) La exergía destruida en el condensador y válvula de expansión, ambas como porcentaje de la potencia suministrada, para $T_0 = 20°C$

10.13 La Fig. P10.13 muestra un sistema de refrigeración por *eyección de vapor*, que produce agua fría en una cámara flash. En la cámara se mantiene el vacío con el eyector de vapor, que retira el vapor generado mediante su arrastre por el chorro de baja presión y lo descarga en el condensador. La bomba de vacío retira el aire y los gases no condensables del condensador. Determine los caudales de agua fría producida y de agua de refrigeración necesaria, en kg/h, para las condiciones indicadas en la figura.

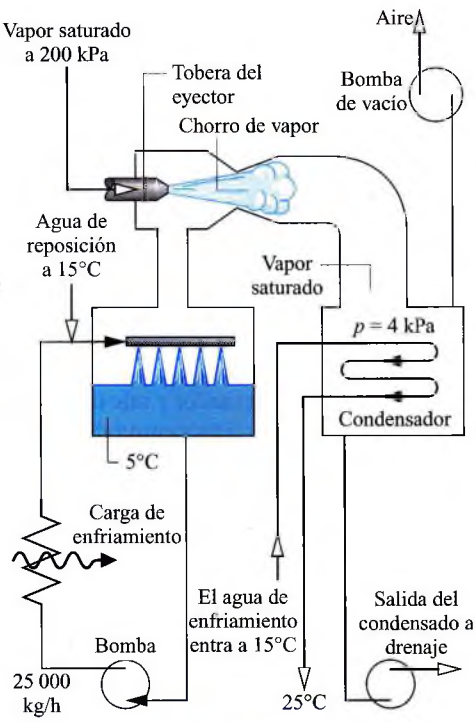


Figura P10.13

Sistemas de cascada y multietapa

10.14 Un sistema de refrigeración por compresión de vapor utiliza la configuración mostrada en la Fig. 10.8, con dos etapas de compresión y refrigeración entre las etapas. El fluido de trabajo es R-134a. En la primera etapa del compresor entra vapor saturado a –30°C. La cámara flash y el intercambiador de contacto directo operan a 4 bar y la presión del condensador es 12 bar. En las válvulas de expansión de alta y baja presión entran corrientes de líquido saturado a 12 y 4 bar, respectivamente. Si cada compresor funciona isoentrópicamente y la capacidad de refrigeración del sistema es de 10 ton, determine:

(a) La potencia de cada compresor, en kW.

(b) El coeficiente de operación.

10.15 La Fig. P10.15 muestra el diagrama esquemático de un sistema de refrigeración por compresión de vapor con dos evaporadores, que utiliza R-134a como fluido de trabajo. Esta configuración se utiliza para producir refrigeración a dos temperaturas diferentes con un solo compresor y un

único condensador. El evaporador de baja temperatura opera a −18°C con vapor saturado a la salida y tiene una capacidad de refrigeración de 3 ton. El evaporador de alta temperatura produce a la salida vapor saturado a 3,2 bar y tiene una capacidad de refrigeración de 2 ton. La compresión es isoentrópica y la presión del condensador es de 10 bar. No hay pérdidas apreciables de presión en los flujos a través del condensador y los dos evaporadores, y el refrigerante deja el condensador en estado de líquido saturado a 10 bar. Calcule:

(a) El flujo másico de refrigerante en cada evaporador, en kg/min.

(b) La potencia necesaria en el compresor, en kW.

(c) El flujo de calor transferido desde el refrigerante a su paso por el condensador, en kW.

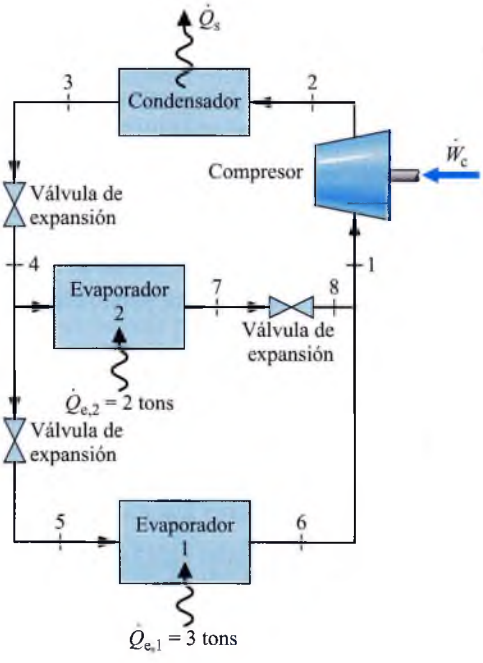


Figura P10.15

10.16 Un ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor se modifica incluyendo un intercambiador de calor a contracorriente, como muestra la Fig. P10.16. El R-134a deja el evaporador en estado de vapor saturado a 1,4 bar y se calienta a presión constante hasta 20°C antes de entrar en el compresor. Después de una compresión isoentrópica hasta 12 bar, el refrigerante pasa a través del condensador, sale de él a 44°C y 12 bar. A continuación el líquido pasa a través del intercambiador de calor y entra en la válvula de expansión a 12 bar. Si el flujo másico de refrigerante es de 6 kg/min, determine:

(a) La capacidad de refrigeración, en ton.

(b) La potencia necesaria en el compresor, en kW.

(c) El coeficiente de operación.

Discuta las posibles ventajas y desventajas de esta configuración.

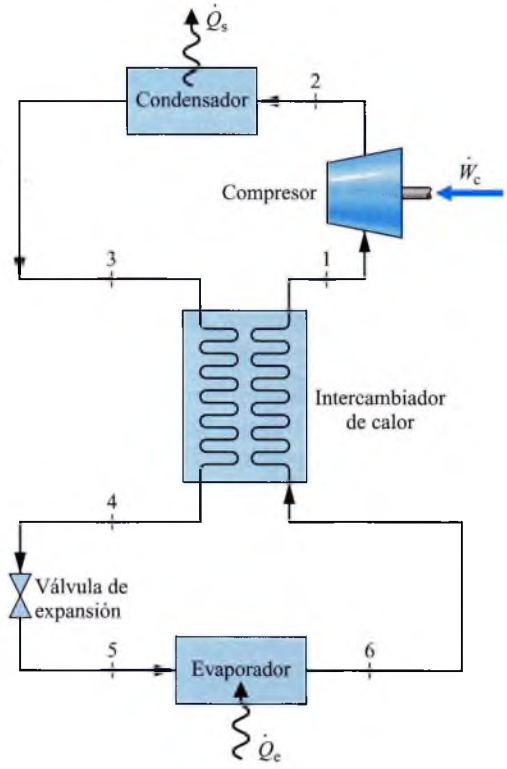


Figura P10.16

Sistemas de bomba de calor con compresión de vapor

10.17 Un ciclo ideal de bomba de calor por compresión de vapor, con R-134a como fluido de trabajo, proporciona 15 kW para mantener un local a 20°C cuando la temperatura exterior es 5°C. La salida del evaporador es vapor saturado a 2,4 bar, y la salida del condensador es líquido saturado a 8 bar. Calcule:

(a) La potencia necesaria en el compresor, en kW.

(b) El coeficiente de operación.

(c) El coeficiente de operación de una bomba de calor con ciclo de Carnot que opera entre focos a 20°C y 5°C.

10.18 Una bomba de calor por compresión de vapor utiliza refrigerante 134a como fluido de trabajo. El refrigerante entra en el compresor a 2,4 bar y 0°C, con un flujo volumé-

trico de 0,6 m^3/min. La compresión hasta 9 bar y 60°C es adiabática, y la salida del condensador es líquido saturado a 9 bar. Determine:

(a) La potencia necesaria en el compresor, en kW.

(b) La capacidad de calefacción del sistema, en kW.

(c) El coeficiente de operación.

(d) El rendimiento isoentrópico del compresor.

10.19 Una casa necesita una potencia de calefacción de 12 kW, para mantener su temperatura interior en 20°C, cuando la temperatura exterior es de 5°C. Una bomba de calor por compresión de vapor, con R-22 como fluido de trabajo, se utiliza para proporcionar las necesidades de calefacción. Especifique las presiones adecuadas del evaporador y condensador de un ciclo que sirva para este propósito. A la salida del evaporador el refrigerante es vapor saturado y a la salida del condensador líquido saturado. Calcule:

(a) El flujo másico de refrigerante, en kg/min.

(b) La potencia del compresor, en kW.

(c) El coeficiente de operación.

10.20 Repita los cálculos del problema 10.19 para refrigerante 134a como fluido de trabajo. Compárense los resultados obtenidos con los del problema 10.19 y analícelos.

10.21 Una bomba de calor por compresión de vapor y con una potencia de calefacción de 500 kJ/min es accionada por un ciclo de potencia con un rendimiento térmico del 25%. En la bomba de calor, el R-134a se comprime desde vapor saturado a −10°C hasta la presión del condensador de 10 bar. El rendimiento isoentrópico del compresor es del 80%. En la válvula de expansión entra líquido a 9,6 bar y 34°C. En el ciclo de potencia, el 80% del calor cedido se transfiere al espacio calefactado.

(a) Determine la potencia necesaria en el compresor de la bomba de calor, en kW.

(b) Evalúe la relación entre el calor total cedido al espacio calefactado y el calor absorbido por el ciclo de potencia. Analícelo.

Sistemas de refrigeración con gas

10.22 En un ciclo Brayton ideal de refrigeración el aire entra en el compresor a 100 kPa y 270 K. La relación de compresión es 3, y la temperatura a la entrada de la turbina es 310 K. Determine:

(a) El trabajo neto que entra, por unidad de masa de aire, en kJ/kg.

(b) La capacidad de refrigeración, por unidad de masa de aire, en kJ/kg.

(c) El coeficiente de operación.

(d) El coeficiente de operación de un ciclo de refrigeración de Carnot que funcionase entre dos focos a T_F = 270 K y T_C = 310 K.

10.23 Considere el problema 10.22, pero incluyendo en el análisis que el compresor y la turbina tienen rendimientos isentrópicos del 80 y 88%, respectivamente. Para el ciclo modificado:

(a) Determine el coeficiente de operación.

(b) Realice una contabilidad exergética de la potencia en el compresor, en kJ/kg de aire que fluye. Analícelo. (Tome T_0 = 310 K.)

10.24 En un ciclo Brayton ideal de refrigeración el aire entra en el compresor a 140 kPa y 270 K, y se comprime hasta 420 kPa. La temperatura a la entrada de la turbina es de 320 K y el flujo volumétrico es de 0,4 m^3/s. Determine:

(a) El flujo másico, en kg/s

(b) La potencia neta necesaria, en kW.

(c) La capacidad de refrigeración, en kW.

(d) El coeficiente de operación.

10.25 El ciclo Brayton de refrigeración del problema 10.22 se modifica introduciendo un intercambiador de calor regenerativo. En el ciclo modificado, el aire comprimido entra en el intercambiador de calor regenerativo a 310 K y se enfría hasta 280 K, antes de entrar en la turbina. Determine, para el ciclo modificado:

(a) La temperatura más baja, en K.

(b) El trabajo neto consumido, por unidad de masa de aire, en kJ/kg.

(c) La capacidad de refrigeración, por unidad de masa de aire, en kJ/kg.

(d) El coeficiente de operación.

10.26 Considere el problema 10.25, pero incluyendo en el análisis que el compresor y la turbina tienen un rendimiento isoentrópico del 85 y 88%, respectivamente. Responda a las mismas cuestiones que en el problema 10.25.

10.27 Represente las magnitudes calculadas en los apartados (a) a (d) del problema 10.25 frente a la relación de compresión del compresor variando de 3 a 7. Repita los cálculos para rendimientos isoentrópicos idénticos en compresor y turbina, con valores sucesivos de 95%, 90% y 80%.

10.28 Para refrigerar la cabina de un avión se extrae aire a 2 bar y 380 K del compresor principal. El aire extraído entra en un intercambiador de calor donde se enfría a presión constante hasta 320 K cediendo calor al aire ambiente. A continuación, el aire se expande adiabáticamente hasta 0,95 bar en una turbina y se descarga en la cabina. La turbina tiene un rendimiento isoentrópico del 75%. Si el flujo de aire es de 1,0 kg/s, determine:

(a) La potencia desarrollada por la turbina, en kW.

(b) El calor transferido desde el aire al ambiente, en kW.

10.29 Un *ciclo Stirling de refrigeración*, que es el inverso de un ciclo Stirling de potencia, introducido en la Sec. 9.11, funciona con aire. Al comienzo de la compresión isoterma, la presión y temperatura son 100 kPa y 300 K, respectivamente. La relación de compresión es 6, y la temperatura durante la expansión isoterma es 100 K. Determine:

(a) El calor transferido durante la expansión isoterma, en kJ/kg de aire.
(b) La potencia neta consumida por el ciclo, en kJ/kg de aire.
(c) El coeficiente de operación.

Problemas de diseño y de final abierto

10.1D Un sistema de refrigeración por compresión de vapor, que utiliza refrigerante 134a, se diseña para un congelador doméstico. El sistema de refrigeración debe mantener una temperatura de –18°C en el interior del congelador, cuando la temperatura de la habitación es de 32°C. En estas condiciones, la transferencia de calor en estado estacionario desde la habitación hacia el congelador es de 440 watios. Especifique las presiones y temperaturas de operación de los principales puntos dentro del ciclo del sistema de refrigeración y estime el flujo másico y la potencia necesaria en el compresor.

10.2D Para un sistema de refrigeración por compresión de vapor aire-aire, diseñe un banco de ensayos que pueda utilizarlo un estudiante en el laboratorio. Incluya en el diseño la posibilidad de utilizar dos dispositivos de expansión: un *tubo capilar* o una *válvula de expansión termostática*. Realice un esquema del sistema propuesto incluyendo las conexiones adecuadas de tuberías. Especifique la localización y tipos de sensores a utilizar por el estudiante para determinar el consumo eléctrico, la capacidad de refrigeración y los balances de energía del evaporador y condensador.

10.3D Un sistema de aire acondicionado por compresión de vapor puede producir hielo durante la noche, aprovechando que la tarifa eléctrica nocturna es más baja. El hielo almacenado se emplea durante el día para acondicionamiento. Las máximas cargas de refrigeración son de 100 ton diurnas y 50 ton nocturnas. Se proponen dos opciones: (1) utilizar un enfriador y producir la carga necesaria durante la noche, o (2) utilizar un enfriador pequeño que funcione 24 horas diarias. Discuta la estrategia en función de la política de tarifas de la empresa local distribuidora de electricidad.

10.4D Una bomba de calor con foco frío en el subsuelo que utiliza Refrigerante 22 ($CHClF_2$) y se ha diseñado para aportar 50 000 kcal/h para mantener un edificio a 21°C. Debido a la presencia de una capa de agua subterránea, se diseña un *pozo vertical* de agua como foco frío del grupo, tal como se ilustra en la Fig. P10.4D. Si la temperatura media del agua es de 10°C, se estima necesario un pozo de 60 m de profundidad para obtener el intercambio de calor con el grupo. Especifique las presiones y temperaturas de operación de los puntos significativos de la bomba de calor y estime el coeficiente de operación.

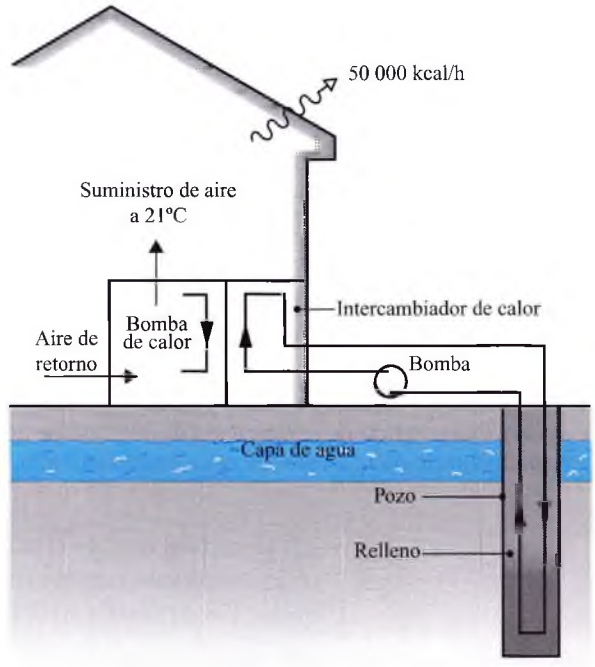


Figura P10.4D

10.5D Una bomba de calor por compresión de vapor está diseñada para producir 50 l/día de agua destilada para uso doméstico. El sistema se muestra esquemáticamente en la Fig. 10.5D. El vapor de agua formado alrededor de los tubos del condensador sube hasta la parte superior del intercambiador de calor, donde condensa, a presión atmosférica, sobre los tubos del evaporador y se evacúa fuera. Seleccione un refrigerante apropiado y especifique las presiones y temperaturas de operación de los puntos significativos del sistema. Estime el coeficiente de operación de la bomba de calor.

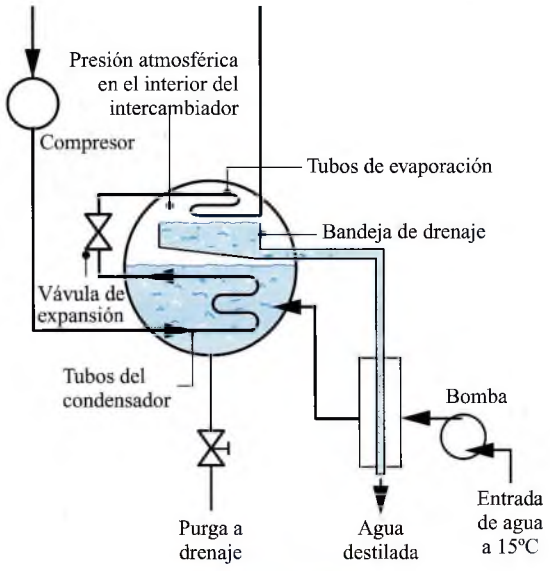


Figura P10.5D

10.6D El ciclo *Vuilleumier* combina un ciclo de refrigeración con un ciclo de potencia. Describa los principios de operación del ciclo. Desarrolle un esquema de una posible disposición de cilindro-pistón y regenerador, para un sistema de refrigeración así. Discuta las posibles aplicaciones del ciclo Vuilleumier.

10.7D Una planta industrial necesita para acondicionamiento del aire una potencia de refrigeración de 200 ton. Se utiliza como fuente de energía vapor de agua saturado a 3 atm, y se estudian dos opciones para obtener agua líquida a 10°C para el acondicionamiento del aire. Una es un sistema de refrigeración con *eyección de vapor* (véase Fig. P10.13) y otra es un sistema de absorción de amoníaco-agua. Estime las necesidades de vapor de agua para cada opción. ¿Cuál es termodinámicamente más interesante? Realice los cálculos necesarios para justificar la respuesta.

10.8D Haga una lista con los principales requisitos de un sistema de refrigeración que utilice amoníaco como refrigerante para proporcionar agua refrigerada a 4,5°C para aire acondicionado en los edificios del campus de su universidad. Desarrolle un plano del cuarto de operación y un esquema del sistema de distribución del agua refrigerada. Dibuje los diagramas con los valores significativos de las temperaturas y haga un listado de la capacidad de los componentes más importantes del equipamiento.

10.9D La separación del aire en sus componentes oxígeno y nitrógeno, la producción en gran escala de hidrógeno líquido y la licuefacción del gas natural son las aplicaciones más comunes de la refrigeración *criogénica*. Describa el equipamiento utilizado para conseguir las bajas temperaturas requeridas para estas aplicaciones. ¿En qué se diferencian los sistemas criogénicos de los sistemas usados para las aplicaciones comunes de refrigeración y acondicionamiento de aire?

10.10D Determine el estado del arte de la tecnología de refrigeración magnética para el intervalo de 80 a 300 K ¿Supone esta tecnología la promesa de una alternativa económicamente viable a los sistemas de compresión de vapor? Razónelo.

RELACIONES TERMODINÁMICAS

11

Introducción

El ***objetivo*** del presente capítulo es introducir las expresiones termodinámicas que permiten calcular *u, h, s* y otras propiedades termodinámicas de los sistemas simples compresibles. Aunque el énfasis mayor se pone sobre los sistemas con una sola especie química tales como el agua, se incluye también una introducción a las relaciones entre propiedades para mezclas y disoluciones.

objetivo del capítulo

Es posible determinar experimentalmente la presión, la temperatura, el volumen y la masa. Por otra parte, las relaciones entre la temperatura y los calores específicos c_v y c_p, para presiones relativamente bajas, se pueden obtener experimentalmente. Los valores de algunas otras propiedades termodinámicas pueden medirse también sin gran dificultad. Sin embargo, la energía interna, la entalpía y la entropía específicas forman parte de aquellas propiedades que no se pueden obtener fácilmente de modo experimental, por lo que recurrimos a procedimientos de cálculo para determinar sus valores.

11.1 ECUACIONES DE ESTADO

Un ingrediente esencial para el cálculo de propiedades tales como la energía interna, la entalpía y la entropía específicas de una sustancia es disponer de una representación precisa de la relación entre la presión, el volumen específico y la temperatura. La relación *p-v-T* puede expresarse de tres formas: por un lado está la representación *tabular,* de la que son ejemplo las tablas de vapor. Esta relación puede también expresarse *gráficamente,* como es el caso de la superficie *p-v-T* y de las gráficas del factor de compresibilidad. Las formulaciones *analíticas,* llamadas ***ecuaciones de estado,*** constituyen la tercera forma general de expresar la relación *p-v-T*. Estos datos pueden también ser proporcionados por programas de ordenador específicos como *Interactive Thermodynamics: IT*.[1]

ecuaciones de estado

La ecuación del virial y la ecuación del gas ideal son ejemplos de ecuaciones de estado introducidas en secciones previas del libro. Las formulaciones analíticas de la relación *p-v-T* resultan particularmente adecuadas para efectuar las operaciones matemáticas necesarias para el cálculo de *u, h, s* y otras propiedades termodinámicas. El objeto de esta sección es ampliar la discusión sobre las ecuaciones *p-v-T* para sustancias simples compresibles presentada en el Cap. 3 introduciendo algunas ecuaciones de estado usadas frecuentemente.

[1] **Nota del traductor:** Este programa se referencia en la edición original. Una alternativa, ya mencionada en el Cap. 3, es el programa Termograf.

11.1.1 INTRODUCCIÓN

En la Sec. 3.4 se vio que la ***ecuación de estado del virial*** puede deducirse de los principios de la Mecánica estadística que permiten relacionar el comportamiento p-v-T de un gas con las fuerzas intermoleculares. Una de las posibles formas de expresar el factor de compresibilidad Z consiste en desarrollarlo como una serie de potencias inversas del volumen específico según

ecuación del virial

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{\bar{v}} + \frac{C(T)}{\bar{v}^2} + \frac{D(T)}{\bar{v}^3} + \ldots \tag{11.1}$$

Los coeficientes B, C, D, etc., se llaman, respectivamente, el segundo, tercero, cuarto, etc. coeficientes del virial. Cada uno de ellos es función de la temperatura solamente. En principio, los coeficientes del virial pueden calcularse si existe un modelo adecuado que describa las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas en estudio. Futuros avances que mejoren la teoría de las interacciones moleculares pueden permitir que los coeficientes del virial se calculen con gran precisión a partir de las propiedades fundamentales de las moléculas consideradas. Sin embargo, de momento, sólo pueden calcularse los dos o tres primeros coeficientes y sólo para gases formados por moléculas relativamente sencillas. La Ec. 11.1 puede usarse también de forma empírica de modo que los coeficientes son parámetros cuyas magnitudes se determinan ajustando los datos p-v-T en las zonas de interés. De esta forma sólo pueden calcularse los primeros coeficientes y el resultado es una ecuación *truncada* válida sólo para ciertos estados.

En el caso límite, cuando las moléculas del gas no interaccionan en modo alguno, los términos segundo, tercero y siguientes de la Ec. 11.1 se anulan y la ecuación se reduce a $Z = 1$. Puesto que $Z = p\bar{v}/\bar{R}T$, este caso corresponde a la ecuación de estado del gas ideal $p\bar{v} = \bar{R}T$. Esta ecuación de estado proporciona una aproximación aceptable para muchos estados. Entre éstos, aunque no son los únicos, están aquellos para los que la presión es baja en relación con la presión crítica y/o la temperatura es alta en relación con la temperatura crítica de la sustancia considerada. Sin embargo, en muchos otros estados la ecuación de estado del gas ideal proporciona una pobre aproximación.

Se han desarrollado más de cien ecuaciones de estado en un intento de mejorar la ecuación de estado del gas ideal y de evitar las complicaciones inherentes a un desarrollo completo del virial. En general, estas ecuaciones tienen escaso significado físico y son fundamentalmente de carácter empírico. La mayor parte de ellas se ha desarrollado para gases, pero algunas también describen el comportamiento p-v-T de la fase líquida, al menos de modo cualitativo. Cada ecuación de estado está restringida a un conjunto de estados particulares. Este campo de aplicación se indica a menudo dando un intervalo de presión, o densidad, para el que la ecuación puede reflejar el comportamiento p-v-T de forma adecuada. Cuando no se establece el campo de aplicación de una ecuación dada, éste puede aproximarse expresando la ecuación en función del factor de compresibilidad Z y de las propiedades p_R, T_R, v'_R y superponiendo el resultado sobre la gráfica de compresibilidad generalizada o comparándolo con los datos tabulados de compresibilidad que se pueden obtener en la bibliografía.

11.1.2 ECUACIONES DE ESTADO DE DOS CONSTANTES

Las ecuaciones de estado se pueden clasificar por el número de constantes de ajuste que incluyen. Consideraremos algunas de las ecuaciones de estado de uso más frecuente en orden de dificultad creciente, empezando por las ecuaciones de estado con dos constantes.

ECUACIÓN DE VAN DER WAALS

Una mejora de la ecuación de estado del gas ideal fue sugerida en 1873 por van der Waals, quien se basó en argumentos elementales de tipo molecular. Van der Waals señaló que el volumen que ocupan las moléculas de un gas es en realidad mayor que el volumen pequeño, despreciable, que supone el modelo de gas ideal, y, además, que las moléculas de gas ejercen fuerzas de atracción de largo alcance entre sí. Así, no todo el volumen de un recipiente resulta utilizable por las moléculas del gas, y las fuerzas que ejercen sobre sus paredes quedan reducidas como consecuencia de las fuerzas atractivas que existen entre las moléculas. Empleando estos argumentos moleculares elementales, la ***ecuación de estado de van der Waals*** es:

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2} \tag{11.2}$$

ecuación de van der Waals

La constante b corresponde al volumen finito ocupado por las moléculas, el término $a/\bar{v}^2$ es la consecuencia de las fuerzas de atracción entre las moléculas y $\bar{R}$ es la constante universal de los gases. Nótese que cuando a y b se igualan a cero, se obtiene la ecuación de estado del gas ideal.

La ecuación de van der Waals da la presión como una función de la temperatura y del volumen específico y es, por tanto, *explícita* para la presión. Puesto que, reordenando, también se puede expresar la temperatura como función de la presión y el volumen específico, es también explícita para la temperatura. Sin embargo, la ecuación es cúbica para el volumen específico, de modo que éste no puede expresarse en función de la temperatura y de la presión. Por tanto esta ecuación *no* es explícita para el volumen específico.

Cálculo de *a* y *b*. La ecuación de van der Waals es una ecuación de estado de *dos constantes*. Para una sustancia específica, los valores de las constantes a y b pueden hallarse ajustando la ecuación a los datos p-v-T. Con este método pueden ser necesarios varios conjuntos de constantes si se quiere cubrir todos los estados de interés. De modo alternativo, puede determinarse un único par de constantes para la ecuación de van der Waals si observamos que la isoterma crítica pasa por un punto de inflexión en el punto crítico y que su pendiente es nula en dicho punto (Sec. 3.2.2). Expresadas matemáticamente, estas condiciones son, respectivamente,

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_T = 0 \qquad \text{(punto crítico)} \tag{11.3}$$

Aunque se obtiene menor precisión cuando las constantes a y b se determinan usando las condiciones del punto crítico en lugar de ajustando los datos p-v-T de la región particular estudiada, la ventaja de este enfoque es que las constantes de van der Waals pueden expresarse solamente en función de la presión crítica p_c y de la temperatura crítica T_c, como demostramos a continuación.

Para la ecuación de van der Waals en el punto crítico

$$p_c = \frac{\bar{R}T_c}{\bar{v}_c - b} - \frac{a}{\bar{v}_c^2}$$

Aplicando las Ecs. 11.3 a la ecuación de van der Waals se obtiene

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2}\right)_T = \frac{2\bar{R}T_c}{(\bar{v}_c - b)^3} - \frac{6a}{\bar{v}_c^4} = 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_T = \frac{-\bar{R}T_c}{(\bar{v}_c - b)^2} + \frac{2a}{\bar{v}_c^3} = 0$$

Despejando de las tres ecuaciones anteriores se obtienen a, b y $\bar{v}_c$ en función de la presión y temperatura críticas

$$a = \frac{27}{64}\frac{\bar{R}^2 T_c^2}{p_c} \tag{11.4a}$$

$$b = \frac{\bar{R}T_c}{8p_c} \tag{11.4b}$$

$$\bar{v}_c = \frac{3}{8}\frac{\bar{R}T_c}{p_c} \tag{11.4c}$$

Los valores de las constantes a y b de van der Waals determinadas a partir de las Ecs. 11.4a y 11.4b se recogen, para algunas sustancias frecuentes, en la Tabla A-24, donde la presión se expresa en bar, el volumen específico en m^3/kmol, y la temperatura en K.

Forma generalizada. Introduciendo el factor de compresibilidad $Z = p\bar{v}/\bar{R}T$, la temperatura reducida $T_R = T/T_c$, el volumen específico pseudorreducido $v'_R = p_c\bar{v}/\bar{R}T_c$, y las anteriores expresiones para a y b, la ecuación de van der Waals puede escribirse en función de Z, v'_R, y T_R como

$$Z = \frac{v'_R}{v'_R - 1/8} - \frac{27/64}{T_R v'_R} \tag{11.5}$$

o, de modo alternativo, en función de Z, T_R y p_R como

$$Z^3 - \left(\frac{p_R}{8T_R} + 1\right)Z^2 + \left(\frac{27p_R}{64T_R^2}\right)Z - \frac{27p_R^2}{512T_R^3} = 0 \tag{11.6}$$

Los detalles de estos cálculos se dejan como ejercicio. La Ec. 11.5 puede resolverse para valores especificados de v'_R y T_R y localizar los valores resultantes para Z sobre la gráfica de compresibilidad generalizada para mostrar aproximadamente dónde funciona la ecuación satisfactoriamente. Un procedimiento similar puede seguirse con la Ec. 11.6.

El factor de compresibilidad en el punto crítico, obtenido para la ecuación de van der Waals, puede calcularse de la Ec. 11.4c, siendo

$$Z_c = \frac{p_c\bar{v}_c}{\bar{R}T_c} = 0{,}375$$

En realidad, Z_c varía entre 0,23 y 0,33 para la mayor parte de las sustancias (ver Tabla A-1). Según esto, la ecuación de van der Waals con las constantes dadas por las Ecs. 11.4 es inexacta en la proximidad del punto crítico. Estudios adicionales reflejarían también imprecisiones en otras regiones, por lo que esta ecuación no es aconsejable para muchos cálculos termodinámicos. La ecuación de van der Waals nos resulta de interés fundamentalmente porque es el modelo más sencillo que tiene en cuenta las diferencias entre el comportamiento del gas real y la ecuación de estado del gas ideal.

ECUACIÓN DE REDLICH-KWONG

Otras tres ecuaciones de estado de dos constantes utilizadas ampliamente han sido las de Berthelot, Dieterici y Redlich-Kwong. La ***ecuación de Redlich-Kwong,*** considerada por muchos como la mejor de las ecuaciones de estado de dos constantes, es

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}(\bar{v} + b)T^{1/2}} \tag{11.7}$$

ecuación de Redlich-Kwong

Esta ecuación, propuesta en 1949, es fundamentalmente empírica, sin una justificación rigurosa en términos de argumentos moleculares. La ecuación de Redlich-Kwong es explícita para la presión, pero no para el volumen específico o la temperatura. Igual que con la ecuación de van der Waals, la ecuación de Redlich-Kwong es cúbica para el volumen específico.

Aunque la ecuación de Redlich-Kwong resulta más difícil de manipular matemáticamente que la ecuación de van der Waals, es más exacta, en particular para presiones elevadas. Recientemente se han propuesto varias formas modificadas de esta ecuación para alcanzar todavía mayor exactitud. La ecuación de dos constantes de Redlich-Kwong se comporta mejor que algunas ecuaciones de estado que tienen varias constantes de ajuste; no obstante, las ecuaciones de estado de dos constantes tienden a disminuir su precisión cuando la presión (o la densidad) aumenta. Un aumento en la precisión requiere normalmente ecuaciones con un mayor número de constantes de ajuste.

Cálculo de *a* y *b*. Al igual que para la ecuación de van der Waals, las constantes a y b de la Ec. 11.7 pueden determinarse, para sustancias específicas, mediante ajustes de la ecuación a datos p-v-T. Aquí también se requieren varios conjuntos de constantes para representar exactamente todos los estados de interés. De modo alternativo, y como en el caso anterior, se puede calcular un único conjunto de constantes en función de la presión y temperatura críticas utilizando las Ecs. 11.3. El resultado es

$$a = a' \frac{\bar{R}^2 T_c^{5/2}}{p_c} \qquad \text{y} \qquad b = b' \frac{\bar{R} T_c}{p_c} \tag{11.8}$$

donde $a' = 0{,}42748$ y $b' = 0{,}08664$. El cálculo de estas constantes se deja como ejercicio. En la Tabla A-24, con la presión expresada en bar, el volumen específico en m^3/kmol y la temperatura en K, se recogen los valores de las constantes a y b de Redlich-Kwong determinados a partir de las Ecs. 11.8 para varias sustancias comunes.

Forma generalizada. Introduciendo el factor de compresibilidad Z, la temperatura reducida T_R, el volumen específico pseudorreducido v'_R y las expresiones anteriores para a y b, la ecuación de Redlich-Kwong se puede escribir como

$$Z = \frac{v'_R}{v'_R - b'} - \frac{a'}{(v'_R + b')T_R^{5/2}} \tag{11.9}$$

La Ec. 11.9 puede utilizarse con valores específicos de v'_R y T_R, y luego localizar los valores resultantes de Z sobre la gráfica de compresibilidad generalizada para ver las zonas donde la ecuación se comporta satisfactoriamente. Con las constantes dadas por las Ecs. 11.8, el factor de compresibilidad en el punto crítico obtenido para la ecuación de Redlich-Kwong es Z_c = 0,333, que está en el extremo superior del rango de valores para la mayor parte de sustancias, lo que indica que debe esperarse cierta inexactitud en las zonas próximas al punto crítico.

En el Ejemplo 11.1 se determina la presión de un gas mediante tres ecuaciones de estado y la gráficas de compresibilidad generalizada, y se comparan los resultados obtenidos.

Ejemplo 11.1

PROBLEMA COMPARACIÓN DE VARIAS ECUACIONES DE ESTADO

Un depósito cilíndrico que contiene 4,0 kg de gas monóxido de carbono a –50°C tiene un diámetro interior de 0,2 m y una longitud de 1 m. Determínese la presión, en bar, ejercida por el gas utilizando **(a)** la gráfica de compresibilidad generalizada, **(b)** la ecuación de estado del gas ideal, **(c)** la ecuación de estado de van der Waals, (d) la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

SOLUCIÓN

Conocido: Un depósito cilíndrico de dimensiones conocidas contiene 4,0 kg de gas CO a –50°C.

Se debe hallar: La presión ejercida por el gas utilizando cuatro métodos alternativos.

Datos conocidos y diagramas:

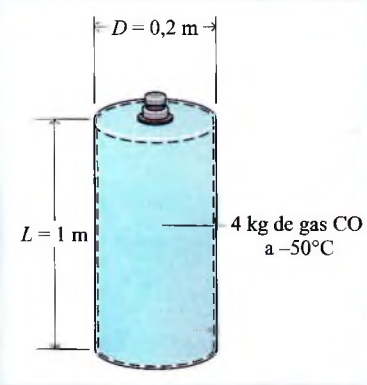


Figura E.11.1

Consideraciones e hipótesis:

1. Como puede verse en la figura adjunta, el sistema cerrado es el gas considerado.
2. El sistema está en equilibrio.

Análisis: El volumen específico molar del gas es necesario en cada parte de la solución. Empezaremos calculándolo. El volumen ocupado por el gas es:

$$V = \left(\frac{\pi D^2}{4}\right) L = \frac{\pi(0{,}2\ \text{m})^2\ (1{,}0\ \text{m})}{4} = 0{,}0314\ \text{m}^3$$

El volumen específico molar es entonces

$$\bar{v} = Mv = M\left(\frac{V}{m}\right) = \left(28\ \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\right)\left(\frac{0{,}0314\ \text{m}^3}{4{,}0\ \text{kg}}\right) = 0{,}2198\ \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

(a) De la Tabla A-1 para el CO, $T_c = 133$ K, $p_c = 35$ bar. Así, la temperatura reducida T_R y el volumen específico pseudorreducido v'_R son, respectivamente

$$T_R = \frac{233\ \text{K}}{133\ \text{K}} = 1{,}68$$

$$v'_R = \frac{\bar{v}p_c}{\bar{R}T_c} = \frac{(0{,}2198\ \text{m}^3/\text{kmol})(35 \times 10^5\ \text{N/m}^2)}{(8314\ \text{N} \cdot \text{m/kmol} \cdot \text{K})\,(133\ \text{K})} = 0{,}696$$

Volviendo a la Fig. A-2, $Z \approx 0{,}9$. Despejando la presión en $Z = p\bar{v}/\bar{R}T$ y sustituyendo los valores conocidos

$$p = \frac{Z\bar{R}T}{\bar{v}} = \frac{0.9\,(8314\ \text{N} \cdot \text{m/kmol} \cdot \text{K})\,(223\ \text{K})}{(0.2198\ \text{m}^3/\text{kmol})}\left|\frac{1\ \text{bar}}{10^5\ \text{N/m}^2}\right| = 75{,}9\ \text{bar}$$

(b) La ecuación de estado del gas ideal da

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}} = \frac{(8314\ \text{N} \cdot \text{m/kmol} \cdot \text{K})\,(223\ \text{K})}{(0{,}2198\ \text{m}^3/\text{kmol})}\left|\frac{\text{bar}}{10^5\ \text{N/m}^2}\right| = 84{,}4\ \text{bar}$$

(c) Para el monóxido de carbono, las constantes a y b de van der Waals dadas por las Ecs. 11.4 pueden obtenerse directamente de la Tabla A-24. Así,

$$a = 1{,}474\ \text{bar}\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^2 \qquad \text{y} \qquad b = 0{,}0395\ \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

Sustituyendo en la Ec. 11.2

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2}$$

$$= \left(\frac{(8314\ \text{N} \cdot \text{m/kmol} \cdot \text{K})\,(223\ \text{K})}{(0{,}2198 - 0{,}0395)\ (\text{m}^3/\text{kmol})}\left|\frac{\text{bar}}{10^5\ \text{N/m}^2}\right| - \frac{1{,}474\ \text{bar}\ (\text{m}^3/\text{kmol})^2}{(0{,}2198\ \text{m}^3/\text{kmol})^2}\right)$$

$$= 72{,}3\ \text{bar}$$

Alternativamente, los valores de v'_R y T_R obtenidos en la solución del apartado (a) pueden sustituirse en la Ec. 11.5 para obtener $Z = 0{,}86$. Entonces, con $p = Z\bar{R}T/\bar{v}$, $p = 72{,}5$ bar. La pequeña diferencia se debe al redondeo.

(d) Para el monóxido de carbono, las constantes de Redlich-Kwong dadas por las Ecs. 11.8 pueden obtenerse directamente de la Tabla A-24. Así

$$a = \frac{17{,}22 \text{ bar } (\text{m}^6)\,(\text{K})^{1/2}}{(\text{kmol})^2} \qquad \text{y} \qquad b = 0{,}02737 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

Sustituyendo en la Ec. 11.7

$$\begin{aligned} p &= \frac{\bar{R}T}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}(\bar{v}+b)T^{1/2}} \\ &= \frac{(8314 \text{ N}\cdot\text{m/kmol}\cdot\text{K})(223 \text{ K})}{(0{,}2198-0{,}02737)(\text{m}^3/\text{kmol})} \left| \frac{\text{bar}}{10^5 \text{N/m}^2} \right| - \frac{17{,}22 \text{ bar}}{(0{,}2198)\,(0{,}24717)\,(223)^{1/2}} \\ &= 75{,}1 \text{ bar} \end{aligned}$$

De modo alternativo, los valores para para v'_R y T_R obtenidos en la solución del apartado (a) pueden sustituirse en la Ec. 11.9 para obtener $Z = 0{,}89$. Entonces, con $p = Z\bar{R}T/\bar{v}$, $p = 75{,}1$ bar.

1 En comparación con el valor del apartado (a), la ecuación de estado del gas ideal predice una presión que es un 11% más alta y la ecuación de van der Waals da un valor que es un 5% más bajo. El valor obtenido con la ecuación de Redlich-Kwong es alrededor de un 1% menor que el valor obtenido usando la gráfica de compresibilidad.

11.1.3 ECUACIONES DE ESTADO CON MÁS DE DOS CONSTANTES

Para poder ajustar los datos p-v-T de gases en un amplio rango de estados, Beattie y Bridgeman propusieron en 1928 una ecuación explícita para la presión que incluye cinco constantes, además de la constante de los gases. La ***ecuación de Beattie-Bridgeman*** puede expresarse como una forma truncada del virial según

ecuación de Beattie-Bridgeman

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}} + \frac{\beta}{\bar{v}^2} + \frac{\gamma}{\bar{v}^3} + \frac{\delta}{\bar{v}^4} \tag{11.10}$$

donde

$$\begin{aligned} \beta &= B\bar{R}T - A - c\bar{R}/T^2 \\ \gamma &= Bb\bar{R}T + Aa - Bc\bar{R}/T^2 \\ \delta &= Bbc\bar{R}/T^2 \end{aligned} \tag{11.11}$$

Las cinco constantes a, b, c, A y B que aparecen en estas ecuaciones se determinan por ajuste a los datos experimentales.

Benedict, Webb y Rubin ampliaron la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman para cubrir un rango más amplio de estados. La ecuación resultante, que incluye ocho constantes, además de la constante de los gases, ha sido particularmente adecuada a la hora de predecir el comportamiento p-v-T de los hidrocarburos ligeros. La ***ecuación de Benedict-Webb-Rubin*** es

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}} + \left(B\bar{R}T - A - \frac{C}{T^2}\right)\frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{(b\bar{R}T - a)}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2}\left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{\bar{v}^2}\right) \quad (11.12)$$

ecuación de Benedict-Webb-Rubin

Los valores de las constantes que aparecen en la Ec. 11.12 se recogen para cinco sustancias comunes en la Tabla A-24, con la presión expresada en bar, el volumen específico en m^3/kmol y la temperatura en K. Dado que la Ec. 11.12 ha resultado tan adecuada, su campo de aplicación se ha ampliado introduciendo constantes adicionales.

Las Ecs. 11.10 y 11.12 son simples ejemplos de ecuaciones de estado con varias constantes. Se han propuesto muchas otras ecuaciones de este tipo. Con la llegada de los ordenadores de alta velocidad, se han desarrollado ecuaciones con 50 o más constantes para representar el comportamiento *p-v-T* de sustancias diversas.

11.2 RELACIONES MATEMÁTICAS IMPORTANTES

Para determinar el estado de un sistema simple compresible de masa y composición determinadas bastan los valores de dos propiedades independientes (Sec. 3.1). Todas las demás propiedades intensivas pueden calcularse como una función de estas dos propiedades independientes: $p = p(T, v)$, $u = u(T, v)$, $h(T, v)$, y así sucesivamente. Todas éstas son funciones de dos variables independientes del tipo $z = z(x, y)$, con x e y como variables independientes. Debe recordarse también que la diferencial de cada una de estas propiedades es *exacta* (Sec. 2.2.1). Las diferenciales de no-propiedades tales como el trabajo y el calor son inexactas. Recordemos brevemente algunos conceptos del cálculo en relación con funciones de dos variables independientes y sus diferenciales.

La ***diferencial exacta*** de una función z, continua en las variables x e y es

diferencial exacta

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (11.13a)$$

Esto puede expresarse de modo alternativo como

$$dz = M\,dx + N\,dy \quad (11.13b)$$

donde $M = (\partial z/\partial x)_y$ y $N = (\partial z/\partial y)_x$. El coeficiente M es la derivada parcial de z con respecto a x (manteniendo la variable y constante). Análogamente, N es la derivada parcial de z con respecto a y (siendo ahora la variable x constante).

Si los coeficientes N y M tienen las primeras derivadas parciales continuas, no importa el orden en que se calcula la segunda derivada parcial de la función z. Es decir,

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y \quad (11.14a)$$

o

prueba de exactitud

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (11.14b)$$

lo que puede denominarse como ***prueba de exactitud***, como se discute a continuación.

Las Ecs. 11.14 indican, expresándolo en palabras, que las segundas derivadas parciales cruzadas de la función z son iguales. La expresión 11.14 es condición necesaria y suficiente para que una expresión diferencial sea *exacta* y puede utilizarse, por tanto, como prueba de que una diferencial es exacta. Cuando una expresión tal como $M\,dx + N\,dy$ no satisface esta comprobación, no existe una función z cuya diferencial sea igual a dicha expresión. En Termodinámica, la Ec. 11.14 no se utiliza habitualmente para esta comprobación, sino, más bien, para desarrollar relaciones adicionales entre propiedades. Esto se verá en la Sec. 11.3 siguiente.

Otras dos relaciones entre derivadas parciales que se utilizarán en sucesivas secciones de este capítulo son

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \tag{11.15}$$

y

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1 \tag{11.16}$$

Para demostrar las Ecs. 11.15 y 11.16, considérense las tres variables x, y y z tales que cualquier pareja de las mismas puede tomarse como variables independientes. Así, podemos escribir $x = x(y, z)$ e $y = y(x, z)$. Las diferenciales de estas funciones son, respectivamente,

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \qquad \text{y} \qquad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

Eliminando dy entre estas dos ecuaciones se obtiene

$$\left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right] dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz \tag{11.17}$$

Puesto que x y z pueden variar independientemente, conservemos z constante y variemos x. Es decir, hagamos $dz = 0$ y $dx \neq 0$. Se deduce entonces de la Ec. 11.17 que el coeficiente de dx debe anularse, de modo que se cumpla la Ec. 11.15. De modo similar, cuando $dx = 0$ y $dz \neq 0$, el coeficiente de dz en la Ec. 11.17 debe anularse. Introduciendo la Ec. 11.15 en la expresión resultante y reordenando se obtiene la Ec. 11.16. Los detalles se dejan como ejercicio.

Aplicación. Una ecuación de estado $p = p(T, v)$ proporciona un ejemplo específico de una función de dos variables independientes. Las derivadas parciales $(\partial p/\partial T)_v$ y $(\partial p/\partial v)_T$ de $p(T, v)$ son importantes para próximos análisis. La cantidad $(\partial p/\partial T)_v$ es la derivada parcial de p con respecto a T (manteniendo v constante). Esta derivada parcial representa la pendiente en un punto de la curva de volumen específico constante (isócora), proyectada sobre el plano p-T. De modo similar, la derivada parcial $(\partial p/\partial v)_T$ es la derivada parcial de p con respecto a v (manteniendo la variable T constante). Esta derivada parcial representa la pendiente en un punto de la curva de temperatura constante (isoterma), proyectada sobre el plano p-v. Las derivadas parciales $(\partial p/\partial T)_v$ y $(\partial p/\partial v)_T$ son a su vez propiedades intensivas porque toman un único valor en cada estado.

Las superficies p-v-T dadas en las Figs. 3.1 y 3.2 son representaciones gráficas de funciones de la forma $p = p(v, T)$. La Fig. 11.1 muestra las regiones de líquido, vapor y de las dos fases de la superficie p-v-T proyectada sobre los planos p-v y p-T. Refiriéndonos prime-

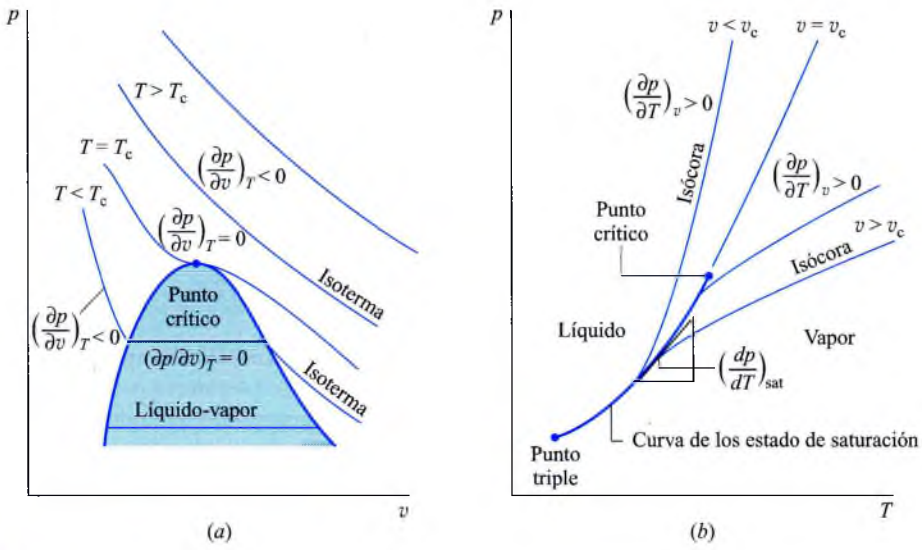


Figura 11.1 Diagramas utilizados para analizar las derivadas parciales $(\partial p/\partial v)_T$ y $(\partial p/\partial T)_v$. (*a*) Diagrama *p*-*v*. (*b*) Diagrama de fases.

ro a la Fig. 11.1*a*, en ella se representan varias isotermas. En las regiones de una única fase, las derivadas parciales $(\partial p/\partial v)_T$ dan una pendiente negativa para cada estado a lo largo de una isoterma excepto en el punto crítico, donde la derivada parcial se anula. Puesto que las isotermas son horizontales en la región bifásica líquido-vapor, la derivada parcial $(\partial p/\partial v)_T$ también se anula aquí. En estos estados la presión es independiente del volumen específico, siendo función de la temperatura solamente: $p = p_{sat}\,(T)$.

La Fig. 11.1*b* muestra las regiones de líquido y vapor con varias isócoras representadas. En las regiones de una única fase, las isócoras son aproximadamente rectas o están ligeramente curvadas. La derivada parcial $(\partial p/\partial T)_v$ es positiva en cada estado a lo largo de dichas curvas. Para los estados de la zona bifásica líquido-vapor que corresponden a una temperatura dada, la presión es independiente del volumen específico y está determinada exclusivamente por dicha temperatura. Por consiguiente, las pendientes de las isócoras que pasan a través de los estados bifásicos correspondientes a una temperatura determinada son todas iguales. Esta pendiente viene dada por la de la curva de saturación a dicha temperatura, es decir: por $(dp/dT)_{sat}$. Para estos estados bifásicos, $(\partial p/\partial T)_v = (dp/dT)_{sat}$.

En esta sección se han introducido aspectos importantes de las funciones de dos variables. El ejemplo siguiente ilustra algunas de estas ideas utilizando la ecuación de estado de van der Waals.

Ejemplo 11.2

PROBLEMA UTILIZACIÓN DE RELACIONES MATEMÁTICAS

Mediante la ecuación de estado de van der Waals, **(a)** determínese una expresión para la diferencial exacta *dp*, **(b)** compruébese, partiendo de dicha expresión, que las segundas derivadas parciales cruzadas son iguales, y **(c)** obténgase una expresión para la derivada parcial $(\partial v/\partial T)_p$.

SOLUCIÓN

Conocido: La ecuación de estado es la ecuación de van der Waals.

Se debe hallar: La diferencial dp, comprobando que las segundas derivadas parciales cruzadas de dp son iguales y obteniendo una expresión para $(\partial v/\partial T)_p$.

Análisis:

(a) Por definición, la diferencial de una función $p = p(T, v)$ es

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv$$

Las derivadas parciales que aparecen en esta expresión, obtenidas para la ecuación de van der Waals expresada como $p = RT/(v - b) - a/v^2$ son

$$M = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b}, \qquad N = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

Según esto, la diferencial toma la forma

$$dp = \left(\frac{R}{v - b}\right) dT + \left[\frac{-RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}\right] dv$$

(b) Calculando las segundas derivadas parciales cruzadas

$$\left(\frac{\partial M}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial}{\partial v}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right]_T = -\frac{R}{(v - b)^2}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right]_v = -\frac{R}{(v - b)^2}$$

Por tanto, las segundas derivadas parciales cruzadas son iguales.

(c) Puede obtenerse una expresión para $(\partial v/\partial T)_p$ con las Ecs. 11.15. y 11.16. Así, con $x = p$, $y = v$, y $z = T$, la Ec. 11.16 da

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -1$$

o

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{(\partial p/\partial v)_T\,(\partial T/\partial p)_v}$$

Entonces, con $x = T$, $y = p$ y $z = v$, la Ec. 11.15 da

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{1}{(\partial p/\partial T)_v}$$

Combinando estos resultados

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{(\partial p/\partial T)_v}{(\partial p/\partial v)_T}$$

El numerador y denominador de esta expresión se han calculado en el apartado (a), por tanto

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{R/(v - b)}{[-RT/(v - b)^2 + 2a/v^3]}$$

que es el resultado buscado. 1

---

1 Puesto que la ecuación de van der Waals es cúbica en el volumen específico, puede resolverse para $v(T,p)$ sólo para ciertos estados. El apartado (c) muestra que la derivada parcial $(\partial v/\partial T)_p$ se puede calcular en aquellos estados en los que existe.

11.3 DEDUCCIÓN DE RELACIONES ENTRE PROPIEDADES

En esta sección se deducen varias relaciones importantes entre propiedades, incluidas las expresiones conocidas como las relaciones de *Maxwell*. Se introduce, también, el concepto de *función termodinámica fundamental*. Estos resultados, importantes para discusiones posteriores, se obtienen para sistemas simples compresibles de composición química fija, utilizando el concepto de diferencial exacta.

11.3.1 DIFERENCIALES EXACTAS MÁS IMPORTANTES

Los principales resultados de esta sección se obtienen utilizando las Ecs. 11.18, 11.19, 11.22 y 11.23. Las dos primeras se dedujeron en la Sec. 6.3.1, donde se las denominó ecuaciones *T ds*. Para el objetivo presente, es conveniente expresarlas como

$$du = T\,ds - p\,dv \tag{11.18}$$

$$dh = T\,ds + v\,dp \tag{11.19}$$

Las otras dos ecuaciones utilizadas para obtener los resultados de esta sección incluyen, respectivamente, la ***función de Helmholtz*** específica, ψ, definida por

función de Helmholtz

$$\psi = u - Ts \tag{11.20}$$

y la ***función de Gibbs*** específica, g, definida por

función de Gibbs

$$g = h - Ts \tag{11.21}$$

Las funciones de Helmholtz y Gibbs son propiedades porque cada una se ha definido en función de propiedades. De la inspección de las ecuaciones 11.20 y 11.21, las unidades de ψ y g son las mismas que las de u y h. Estas dos nuevas propiedades se introducen exclusivamente por su contribución a la discusión presente y no necesitan una explicación física en este momento.

Calculando la diferencial $d\psi$

$$d\psi = du - d(Ts) = du - T\,ds - s\,dT$$

Sustituyendo aquí la Ec. 11.18, se obtiene

$$d\psi = -p\,dv - s\,dT \tag{11.22}$$

De modo similar, construyendo la diferencial dg

$$dg = dh - d(Ts) = dh - T\,ds - s\,dT$$

y sustituyendo en ella la Ec. 11.19 se obtiene

$$dg = v\,dp - s\,dT \tag{11.23}$$

11.3.2 RELACIONES ENTRE PROPIEDADES A PARTIR DE LAS DIFERENCIALES EXACTAS

Las cuatro ecuaciones diferenciales introducidas arriba, Ecs. 11.18, 11.19, 11.22 y 11.23, proporcionan la base para un gran número de relaciones importantes entre propiedades. Puesto que sólo incluyen propiedades, cada una de ellas es una diferencial exacta acorde con la forma general $dz = M\,dx + N\,dy$ considerada en la Sec. 11.2. En consecuencia, estas diferenciales exactas se generarán a partir de funciones de la forma $u(s, v)$, $h(s, p)$, $\psi(v, T)$ y $g(T, p)$. Vamos a considerar estas funciones en el orden dado.

La diferencial de la función $u = u(s, v)$ es

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv$$

Por comparación con la Ec. 11.18, concluimos que

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \tag{11.24}$$

$$-p = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \tag{11.25}$$

La diferencial de la función $h = h(s, p)$ es

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p ds + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s dp$$

Por comparación con la Ec. 11.19 se concluye que

$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p \tag{11.26}$$

$$v = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s \tag{11.27}$$

Asimismo, los coeficientes $-p$ y $-s$ de la Ec. 11.22 son las derivadas parciales de $\psi(v, T)$

$$-p = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T \tag{11.28}$$

$$-s = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v \tag{11.29}$$

y los coeficientes v y $-s$ de la Ec. 11.23 son las derivadas parciales de $g(T, p)$

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \tag{11.30}$$

$$-s = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \tag{11.31}$$

Como cada una de las cuatro ecuaciones diferenciales introducidas antes es exacta, las segundas derivadas parciales cruzadas son iguales. Así, en la Ec. 11.18, T juega el papel de M en la Ec. 11.14b y $-p$ juega el papel de N en la Ec. 11.14b, por lo que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \tag{11.32}$$

En la Ec. 11.19, T y v desempeñan, respectivamente, el papel de M y N en la Ec. 11.14b . Así

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \tag{11.33}$$

De modo similar, de las Ecs. 11.22 y 11.23 se deduce

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \tag{11.34}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T . \tag{11.35}$$

Las ecuaciones 11.32 a 11.35 se conocen como las ***relaciones de Maxwell.*** *relaciones de Maxwell*

Puesto que cada una de las propiedades T, p, v, s aparece en el primer miembro de dos de las ocho ecuaciones, Ecs. 11.24 a 11.31, se pueden obtener cuatro relaciones adicionales entre propiedades, igualando tales ecuaciones. Estas son

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p, \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T$$
$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T, \qquad \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \tag{11.36}$$

Las Ecs. 11.24 a 11.36, que aparecen listadas en la Tabla 11.1 para referencia rápida, son 16 relaciones entre propiedades obtenidas de las Ecs. 11.18, 11.19, 11.22 y 11.23, usando el concepto de diferencial exacta. Puesto que las Ecs. 11.19, 11.22 y 11.23 pueden deducirse asimismo de la Ec. 11.18, es evidente el importante papel de la primera ecuación $T\,dS$ a la hora de obtener relaciones entre propiedades.

La utilidad de estas 16 relaciones se demuestra en las próximas secciones de este capítulo. Aquí sólo daremos un ejemplo sencillo, como ilustración. Supongamos que la derivada parcial $(\partial s/\partial v)_T$, que contiene la entropía, resulta necesaria para un cierto análisis. La relación de Maxwell, Ec. 11.34, permitiría determinar dicha expresión calculando la derivada parcial $(\partial p/\partial T)_v$, que puede obtenerse utilizando exclusivamente datos p-v-T. Un análisis más detallado de este punto puede verse en el Ejemplo 11.3.

Tabla 11.1 Resumen de algunas relaciones entre propiedades que se deducen de las diferenciales exactas

Relaciones básicas:

de $u = u(s, v)$

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \quad (11.24)$$

$$-p = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \quad (11.25)$$

de $h = h(s, p)$

$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p \quad (11.26)$$

$$v = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s \quad (11.27)$$

de $\psi = \psi(v, T)$

$$-p = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T \quad (11.28)$$

$$-s = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v \quad (11.29)$$

de $g = g(T, p)$

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \quad (11.30)$$

$$-s = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \quad (11.31)$$

Relaciones de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \quad (11.32)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \quad (11.33)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \quad (11.34)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \quad (11.35)$$

Relaciones adicionales:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T \quad (11.36)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$$

Ejemplo 11.3

PROBLEMA APLICACIÓN DE LAS RELACIONES DE MAXWELL

Calcúlese la derivada parcial $(\partial s/\partial v)_T$ para el vapor de agua en el estado determinado por una temperatura de 240°C y un volumen específico de 0,4646 m^3/kg. **(a)** Utilice la ecuación de estado de Redlich-Kwong y una relación de Maxwell adecuada. **(b)** Verifique el valor obtenido utilizando los datos de las tablas de vapor.

SOLUCIÓN

Conocido: El sistema consiste en una cantidad fija de vapor de agua a 240°C y 0,4646 m^3/kg.

Se debe hallar: La derivada parcial $(\partial s/\partial v)_T$ empleando la ecuación de estado de Redlich-Kwong junto con una relación de Maxwell. Compruébese el valor obtenido utilizando las tablas de vapor.

Consideraciones e hipótesis:

1. El sistema consiste en una cantidad fija de agua en un estado de equilibrio conocido.
2. Se pueden obtener valores exactos para $(\partial p/\partial T)_v$, en el entorno del estado dado, con la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

Análisis:

(a) La relación de Maxwell dada por la Ec. 11.34 permite determinar $(\partial s/\partial v)_T$ a partir de la relación p-v-T. Es decir,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

La derivada parcial $(\partial p/\partial T)_v$ obtenida de la ecuación de Redlich-Kwong, Ec. 11.7, es

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\bar{R}}{\bar{v}-b} + \frac{a}{2\bar{v}(\bar{v}+b)T^{5/2}}$$

En el estado especificado, la temperatura es 513 K y el volumen específico en base molar es

$$\bar{v} = 0{,}4646\ \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\left(\frac{18{,}02\ \text{kg}}{\text{kmol}}\right) = 8{,}372\ \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

De la Tabla A-24

$$a = 142{,}59\ \text{bar}\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^2(\text{K})^{1/2}, \qquad b = 0{,}0211\ \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

Sustituyendo valores en la expresión para $(\partial p/\partial T)_v$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\left(8314\ \frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\right)}{(8{,}372-0{,}0211)\ \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}} + \frac{142{,}59\ \text{bar}\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^2(\text{K})^{1/2}\left|\frac{10^5\ \text{N/m}^2}{\text{bar}}\right|}{2\left(8{,}372\ \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)\left(8{,}3931\ \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)(513\ \text{K})^{5/2}}$$

$$= \left(1004{,}3\ \frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{m}^3\cdot\text{K}}\right)\left|\frac{1\text{kJ}}{10^3\ \text{N}\cdot\text{m}}\right|$$

$$= 1{,}0043\ \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3\cdot\text{K}}$$

Por consiguiente

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = 1{,}0043\ \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3\cdot\text{K}}$$

(b) Los valores obtenidos para $(\partial s/\partial v)_T$ pueden estimarse utilizando una aproximación gráfica con los datos de las tablas de vapor como se muestra a continuación. Para 240°C, la Tabla A-4 proporciona los siguientes valores de la entropía específica s y el volumen específico v

$T = 240°\text{C}$		
p (bar)	s (kJ/kg·K)	v (m³/kg)
1,0	7,9949	2,359
1,5	7,8052	1,570
3,0	7,4774	0,781
5,0	7,2307	0,4646
7,0	7,0641	0,3292
10,0	6,8817	0,2275

Con los valores para s y v incluidos en la tabla, puede representarse la gráfica de s en función de v, recogida en la Fig. E11.3. Nótese que la gráfica incluye la recta que representa a la tangente a la curva en el estado dado. La presión en este estado es 5 bar. La pendiente de la tangente es aproximadamente 1,01 kJ/m^3·K. El valor para $(\partial s/\partial v)_T$, determinado mediante la ecuación de Redlich-Kwong está dentro del 1% del valor determinado gráficamente con los datos de la tabla de vapor. Una aproximación gráfica alternativa sería calcular $(\partial p/\partial T)_v$ utilizando los datos de la tabla de vapor. Entonces, de la Ec. 11.34, $(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_v$.

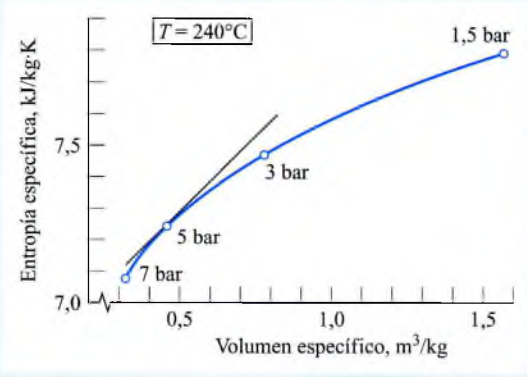


Figura E.11.3

11.3.3 FUNCIONES TERMODINÁMICAS FUNDAMENTALES

Una función termodinámica fundamental proporciona una descripción completa del estado termodinámico. En el caso de una sustancia pura con dos propiedades independientes, las ***funciones termodinámicas fundamentales*** pueden tomar una de las cuatro formas siguientes:

funciones termodinámicas fundamentales

$$\begin{aligned} u &= u(s,v) \\ h &= h(s,p) \\ \psi &= \psi(T,v) \\ g &= g(T,p) \end{aligned} \tag{11.37}$$

De las cuatro funciones fundamentales recogidas en las Ecs. 11.37, la función de Hemholtz ψ y la función de Gibbs g son las más importantes para las discusiones siguientes (ver Sec. 11.6.2). Por tanto, vamos a discutir el concepto de función fundamental en relación con ψ y g.

En principio, todas las propiedades de interés pueden calcularse a partir de una función termodinámica fundamental por diferenciación y combinación. ***Por ejemplo...*** considérese una función fundamental de la forma $\psi(T, v)$. Las propiedades v y T quedan especificadas al fijar el estado ya que son las variables independientes. La presión p para este estado puede determinarse a partir de la Ec. 11.28 por diferenciación de $\psi(T,v)$. De modo similar, la entropía específica s en dicho estado puede obtenerse a partir de la Ec. 11.29 por diferenciación. Por definición, $\psi = u - Ts$, de modo que la energía interna específica se obtiene mediante

$$u = \psi + Ts$$

Con u, p y v conocidos, la entalpía específica puede calcularse a partir de la definición $h = u + pv$. De igual modo se obtiene la función específica de Gibbs a partir de la definición $g = h - Ts$. El

calor específico c_v puede determinarse mediante una diferenciación, $c_v = (\partial u/\partial T)_v$. Otras propiedades pueden calcularse con operaciones similares.

Consideremos a continuación la función fundamental de la forma $g(T, p)$. Las propiedades T y p quedan determinadas al fijar un estado. El volumen específico y la entropía específica de este estado pueden calcularse por diferenciación de las Ecs. 11.30 y 11.31, respectivamente. Por definición $g = h - Ts$, de modo que la entalpía específica se obtiene mediante

$$h = g + Ts$$

Con h, p y v dados, la energía interna específica puede calcularse a partir de $u = h - pv$. El calor específico c_p puede calcularse mediante una nueva diferenciación, $c_p = (\partial h/\partial T)_p$. Otras propiedades pueden calcularse con operaciones similares. ▲

Idénticas consideraciones son aplicables en el caso de funciones de la forma $u(s, v)$ y $h(s, p)$, como puede verificarse fácilmente. Nótese que el diagrama de Mollier proporciona una representación gráfica de la función fundamental $h(s, p)$.

11.4 CÁLCULO DE LAS VARIACIONES DE ENTROPÍA, ENERGÍA INTERNA Y ENTALPÍA

Con la introducción de las relaciones de Maxwell, podemos ya considerar relaciones termodinámicas que nos permitan calcular variaciones de entropía, energía interna y entalpía a partir de datos medidos para otras propiedades. Comenzaremos con expresiones aplicables a los cambios de fase y después llegaremos a expresiones para regiones de una única fase.

11.4.1 CAMBIO DE FASE

El objeto de esta sección es desarrollar expresiones para calcular las variaciones de entropía específica, energía interna y entalpía que aparecen en un cambio de fase a temperatura y presión determinadas. Un papel importante lo juega la *ecuación de Clapeyron*, que permite calcular la variación de entalpía durante la vaporización, la sublimación o la fusión a temperatura constante a partir de los datos presión-volumen específico-temperatura correspondientes al cambio de fase. Así, en esta sección se dan ejemplos importantes de cómo las medidas de p-v-T pueden conducir a la determinación de las variaciones de otras propiedades, especialmente Δs, Δu y Δh, para un cambio de fase.

Considérese un cambio de fase de líquido saturado a vapor saturado a una temperatura dada. Para un cambio de fase isotermo, la presión también permanece constante, por lo que la Ec. 11.19 se reduce a

$$dh = T\,ds$$

La integración de esta expresión da

$$s_g - s_f = \frac{h_g - h_f}{T} \tag{11.38}$$

Por consiguiente, la variación de la entropía específica, que aparece en el cambio de fase de líquido saturado a vapor saturado a temperatura T, puede calcularse a partir de la temperatura y de la variación de entalpía específica.

La variación de la energía interna específica durante el cambio de fase puede determinarse usando la definición $h = u + pv$.

$$u_g - u_f = h_g - h_f - p(v_g - v_f) \tag{11.39}$$

Para evaluar la variación de la energía interna específica que acompaña al cambio de fase a temperatura T, se precisa, por consiguiente, la temperatura y las variaciones del volumen y de la entalpía específicos.

Ecuación de Clapeyron. La variación de la entalpía específica que aparecen en las Ecs. 11.38 y 11.39 puede calcularse utilizando la ecuación de Clapeyron. Para obtener la ecuación de Clapeyron se parte de la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \tag{11.34}$$

Durante un cambio de fase a temperatura dada, la presión es independiente del volumen específico y depende exclusivamente de la temperatura. Así, la cantidad $(\partial p/\partial T)_v$ queda determinada por la temperatura y puede representarse como

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}}$$

Donde "sat" indica que la derivada es la pendiente de la curva de saturación presión-temperatura, en el punto determinado por la temperatura que se mantiene constante durante el cambio de fase (Sec. 11.2). Combinando las dos últimas ecuaciones se obtiene

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}}$$

Puesto que el segundo miembro de esta ecuación queda fijado cuando se especifica la temperatura, la ecuación puede integrarse para dar

$$s_g - s_f = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}} (v_g - v_f)$$

Introduciendo la Ec. 11.38 en esta expresión, se obtiene la ***ecuación de Clapeyron***

ecuación de Clapeyron

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{T(v_g - v_f)} \tag{11.40}$$

La Ec. 11.40 permite calcular $(h_g - h_f)$ usando sólo datos p-v-T correspondientes al cambio de fase. En los casos en que la variación de entalpía se mide también, la ecuación de Clapeyron puede utilizarse para verificar la consistencia de los datos. Una vez queda deter-

minada la variación de la entalpía específica, las variaciones correspondientes a la entropía específica y la energía interna específica pueden obtenerse mediante las Ecs. 11.38 y 11.39, respectivamente.

Las Ecs. 11.38, 11.39 y 11.40 pueden también escribirse para la sublimación o la fusión, que se producen a presión y temperatura constantes. En particular, la ecuación de Clapeyron tomaría la forma

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h'' - h'}{T(v'' - v')} \tag{11.41}$$

donde $''$ y $'$ representan las fases respectivas y $(dp/dT)_{\text{sat}}$ es la pendiente de la curva de saturación presión-temperatura correspondiente.

La ecuación de Clapeyron muestra que la pendiente de una curva de saturación en un diagrama de fases depende del signo de las variaciones en el volumen específico y en la entalpía correspondientes a dicho cambio de fase. En la mayor parte de los casos, cuando un cambio de fase tiene lugar con un aumento en la entalpía específica, el volumen específico también aumenta y $(dp/dT)_{\text{sat}}$ es positiva. Sin embargo, en el caso de la fusión del hielo y unas pocas sustancias más, el volumen específico disminuye con la fusión. La pendiente de la curva de saturación sólido-líquido para estas pocas sustancias es negativa, como se señaló en la Sec. 3.2.2 en la discusión de los diagramas de fase.

Una forma aproximada de la Ec. 11.40 puede deducirse cuando son aplicables las dos idealizaciones siguientes: (1) v_f es despreciable en relación con v_g y (2) la presión es suficientemente pequeña como para que v_g pueda calcularse con la ecuación de estado del gas ideal, es decir, $v_g = RT/p$. Con todo esto, la Ec. 11.40 resulta

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{RT^2/p}$$

que puede reordenarse como

$$\left(\frac{d\ln p}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{RT^2} \tag{11.42}$$

La Ec. 11.42 se conoce como ***ecuación de Clausius-Clapeyron.*** Una expresión similar es válida para el caso de la sublimación.

ecuación de Clausius-Clapeyron

El uso de la ecuación de Clapeyron en cualquiera de las formas anteriores precisa de una representación exacta para la curva de saturación presión-temperatura correspondiente. Esto implica no sólo representar las variaciones presión-temperatura exactamente, sino también poder determinar valores exactos de la derivada $(dp/dT)_{\text{sat}}$. Frecuentemente se utilizan representaciones analíticas en forma de ecuaciones. Pueden ser necesarias diferentes ecuaciones para distintos trozos de la curva presión-temperatura. Estas ecuaciones pueden incluir varias constantes. Una forma utilizada para las curvas de vapor-presión es la ecuación de cuatro constantes

$$\ln p_{\text{sat}} = A + \frac{B}{T} + C\ln T + DT$$

en la que las constantes A, B, C, D se determinan de modo empírico.

En el ejemplo siguiente se considera el uso de la ecuación de Clapeyron para calcular variaciones de entropía, energía interna y entalpía específicas en un cambio de fase a T y p constantes.

Ejemplo 11.4

PROBLEMA APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE CLAPEYRON

Usando los datos p-v-T de las tablas para agua saturada, calcúlese para 100°C, **(a)** $h_g - h_f$, **(b)** $u_g - u_f$ y **(c)** $s_g - s_f$. Compárese el resultado con los valores respectivos tomados de la tabla de vapor.

SOLUCIÓN

Conocido: El sistema consiste en una masa unidad de agua saturada a 100°C.

Se debe hallar: Las variaciones de entalpía, energía interna y entropía específicas para la vaporización a 100°C, utilizando datos de saturación, y comparar con los datos respectivos de las tablas de vapor.

Análisis: A efectos de comparación, la Tabla A-2 da, a 100°C, $h_g - h_f = 2257{,}0$ kJ/kg, $u_g - u_f = 2087{,}6$ kJ/kg, $s_g - s_f = 6{,}048$ kJ/kg · K

(a) La variación de $h_g - h_f$ puede obtenerse a partir de la ecuación de Clapeyron, Ec. 11.40, expresada como

$$h_g - h_f = T(v_g - v_f)\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat}$$

Para aplicar esta ecuación es preciso conocer el valor de la pendiente $(dp/dT)_{sat}$ de la curva de saturación presión-temperatura a la temperatura dada.

El valor requerido para $(dp/dT)_{sat}$ a 100°C puede determinarse gráficamente como sigue. Usando los datos de saturación presión-temperatura tomados de las tablas, se puede preparar la gráfica adjunta. Nótese que se ha representado la tangente a la curva para 100°C. La pendiente de esta tangente es aproximadamente 3570 N/m^2·K. Según esto, para 100°C

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} \approx 3570 \frac{\text{N}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$$

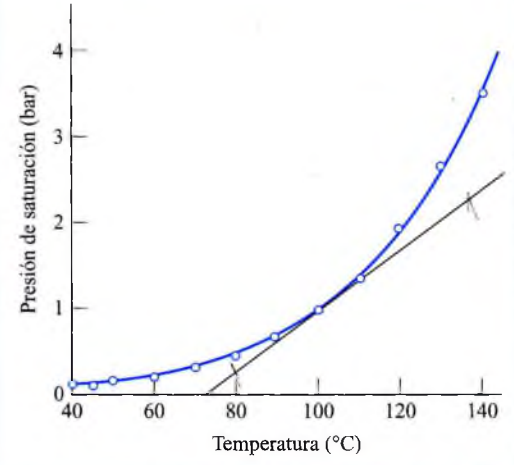


Figura E.11.4

Sustituyendo los valores en la ecuación anterior se obtiene para $h_g - h_f$

$$h_g - h_f = (373{,}15\ \text{K})\,(1{,}673 - 1{,}0435 \times 10^{-3})\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right)\left(3570\frac{\text{N}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}\right)\left|\frac{1\text{kJ}}{10^3\ \text{N} \cdot \text{m}}\right|$$

$$= 2227\ \text{kJ/kg}$$

(b) Mediante la Ec. 11.39

$$u_g - u_f = h_g - h_f - p_{sat}\,(v_g - v_f)$$

y sustituyendo los valores para $(h_g - h_f)$ obtenidos en el apartado (a) junto con los datos de las tablas para 100°C,

$$u_g - u_f = 2227\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - \left(1{,}014 \times 10^5\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)\left(1{,}672\ \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right)\left|\frac{1\text{kJ}}{10^3\text{N} \cdot \text{m}}\right|$$

$$= 2057{,}5\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

(c) Con la Ec. 11.38 y el valor calculado para $h_g - h_f$ en el apartado (a)

$$s_g - s_f = \frac{h_g - h_f}{T} = \frac{2227\ \text{kJ/kg}}{373{,}15\ \text{K}} = 5{,}971\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

1 Los valores de los apartados (a) a (c) están cada uno dentro del 1,5% de los valores respectivos obtenidos de las tablas. Las ligeras diferencias pueden atribuirse al método gráfico usado en la solución y al redondeo.

11.4.2 CÁLCULOS EN REGIONES DE UNA SOLA FASE

El objetivo de esta sección es obtener expresiones para evaluar Δs, Δu y Δh entre estados de una misma región monofásica. Estas expresiones requieren tanto datos p-v-T como datos apropiados de los calores específicos. Puesto que estamos considerando regiones monofásicas, dos cualesquiera de las propiedades presión, volumen específico y temperatura pueden considerarse propiedades independientes que determinan el estado. Dos elecciones adecuadas resultan ser T, v y T, p.

***T* y *v* como propiedades independientes.** Tomando la temperatura y el volumen específico como las propiedades independientes que determinan el estado, la entropía específica puede considerarse como una función de la forma $s = s(T, v)$. La diferencial de esta función es

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$$

La derivada parcial $(\partial s/\partial v)_T$ que aparece en esta expresión puede sustituirse mediante la relación de Maxwell, Ec. 11.34, obteniéndose

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \qquad (11.43)$$

La energía interna específica puede también considerarse como función de T y v: $u = u(T, v)$. La diferencial de esta función será

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

Con $c_v = (\partial u/\partial T)_v$

$$du = c_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \tag{11.44}$$

Sustituyendo las Ecs. 11.43 y 11.44 en $du = T\,ds - p\,dv$ y agrupando términos, se obtiene

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] dv = \left[T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v - c_v\right] dT \tag{11.45}$$

Puesto que el volumen específico y la temperatura pueden variar independientemente, mantengamos el volumen específico constante y variemos la temperatura. Es decir, sea $dv = 0$ y $dT \neq 0$. Se deduce entonces de la Ec. 11.45 que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \tag{11.46}$$

De modo similar, supongamos que $dT = 0$ y $dv \neq 0$. Se deduce entonces que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \tag{11.47}$$

Las Ecs. 11.46 y 11.47 son nuevos ejemplos de relaciones útiles entre propiedades termodinámicas. ***Por ejemplo...*** la Ec. 11.47, que expresa la dependencia de la energía interna específica con el volumen específico para una temperatura constante, nos permite demostrar que la energía interna de un gas cuya ecuación de estado es $pv = RT$ depende solamente de la temperatura, resultado ya analizado en la Sec. 3.5. La Ec. 11.47 requiere conocer la derivada parcial $(\partial p/\partial T)_v$. Si $p = RT/v$, la derivada es $(\partial p/\partial T)_v = R/v$. Introduciendo esto en la Ec. 11.47 obtenemos

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = T\left(\frac{R}{v}\right) - p = p - p = 0$$

Esto demuestra que cuando $pv = RT$, la energía interna específica es independiente del volumen específico y depende sólo de la temperatura. ▲

Siguiendo con el análisis, cuando se sustituye la Ec. 11.46 en la Ec. 11.43, se obtiene la siguiente expresión:

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \tag{11.48}$$

Y si se sustituye la Ec. 11.47 en la Ec. 11.44 se obtiene

$$du = c_v dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv \tag{11.49}$$

Nótese que los segundos miembros de las Ecs. 11.48 y 11.49 se expresan exclusivamente en términos de p, v, T y c_v.

Las variaciones de entropía específica y energía interna entre dos estados se determinan por integración de las Ecs. 11.48 y 11.49, respectivamente

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_v}{T}\, dT + \int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \tag{11.50}$$

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v\, dT + \int_1^2 \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv \tag{11.51}$$

Para integrar el primer término del segundo miembro de cada una de estas expresiones, se precisa conocer la variación de c_v con la temperatura a volumen específico constante (proceso isócoro). La integración del segundo término exige el conocimiento de la relación entre p, v y T en los estados considerados. Una ecuación de estado explícita en la presión sería muy útil a la hora de evaluar las integrales que incluyen la expresión $(\partial p/\partial T)_v$. La exactitud de las variaciones resultantes en la entropía y en la energía interna específicas dependerá de la exactitud de esta derivada. En casos en los que el integrando de las Ecs. 11.50 y 11.51 es demasiado complicado para ser integrado de forma directa, puede utilizarse el cálculo numérico como alternativa. En todo caso, independientemente del método de integración utilizado, debe ponerse atención al camino de la integración.

Por ejemplo... consideremos ahora el cálculo de la Ec. 11.51 con más detalle. Refiriéndonos a la Fig. 11.2, si se conoce el calor específico c_v en función de la temperatura a lo largo de la isócora (volumen específico constante) que pasa por los estados x e y, un posible camino de integración para determinar la variación de la energía interna específica entre los estados 1 y 2 será 1-x-y-2. La integración se ejecutará en tres pasos. Puesto que la temperatura es constante desde el estado 1 al estado x, la primera integral de la Ec. 11.51 se anulará de modo que

$$u_x - u_1 = \int_{v_1}^{v_x} \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv$$

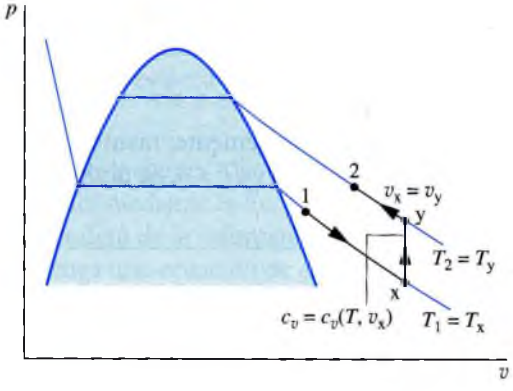


Figura 11.2 Trayectoria de integración entre dos estados de vapor.

Desde el estado x al y, el volumen específico es constante y c_v se conoce como función exclusiva de la temperatura, de modo que

$$u_y - u_x = \int_{T_x}^{T_y} c_v \, dT$$

donde $T_x = T_1$ y $T_y = T_2$. Desde el estado y al estado 2 la temperatura es constante de nuevo, y

$$u_2 - u_y = \int_{v_y = v_x}^{v_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv$$

Cuando se suman las tres variaciones, el resultado es la variación de la energía interna específica entre los estados 1 y 2. ▲

T y p como propiedades independientes. En esta sección se hace un desarrollo paralelo al anterior, tomando T y p como propiedades independientes. Con esta elección la entropía específica puede considerarse una función de la forma $s = s(T, p)$. La diferencial de esta función es

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp$$

La derivada parcial $(\partial s/\partial p)_T$ que aparece en esta expresión puede reemplazarse utilizando la relación de Maxwell, Ec. 11.35, obteniéndose

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \tag{11.52}$$

La entalpía específica puede también considerarse una función de T y p: $h = h(T, p)$. La diferencial de esta función es

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp$$

Con $c_p = (\partial h/\partial T)_p$

$$dh = c_p \, dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp \tag{11.53}$$

Sustituyendo las Ecs. 11.52 y 11.53 en la expresión $dh = T\,ds + v\,dp$ y agrupando términos se obtiene

$$\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp = \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - c_p \right] dT \tag{11.54}$$

Puesto que la presión y la temperatura pueden variar independientemente, mantengamos constante la presión y variemos la temperatura. Es decir, sea $dp = 0$ y $dT \neq 0$. Se obtiene entonces de la Ec. 11.54 que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T} \tag{11.55}$$

De modo similar, cuando $dT = 0$ y $dp \neq 0$, la Ec. 11.54 da

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{11.56}$$

Las Ecs. 11.55 y 11.6, así como las Ecs. 11.46 y 11.47 son relaciones útiles entre propiedades termodinámicas.

Cuando la Ec. 11.55 se sustituye en la Ec. 11.52 se obtiene la siguiente ecuación

$$ds = \frac{c_p}{T}\,dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \tag{11.57}$$

Sustituyendo la Ec. 11.56 en la Ec. 11.53 se obtiene

$$dh = c_p\,dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp \tag{11.58}$$

Nótese que los segundos miembros de las Ecs. 11.57 y 11.58 se expresan únicamente en términos de p, v, T y c_p.

Las variaciones de entropía y entalpía específicas entre dos estados pueden calcularse si se integran las Ecs. 11.57 y 11.58, respectivamente,

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_p}{T}\,dT - \int_1^2 \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \tag{11.59}$$

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p\,dT + \int_1^2 \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp \tag{11.60}$$

Para integrar el primer término del segundo miembro en cada una de estas expresiones, se precisa conocer la variación de c_p con la temperatura para una presión constante (proceso isóbaro). La integración del segundo término requiere conocer el comportamiento p-v-T en los estados considerados. Una ecuación de estado explícita en v resultaría muy conveniente a la hora de evaluar las integrales que incluyen el término $(\partial v/\partial T)_p$. La exactitud de las variaciones de la entalpía y entropía específicas dependerá de la exactitud de esta derivada.

Las variaciones de entalpía y energía interna específicas pueden relacionarse mediante $h = u + pv$, es decir

$$h_2 - h_1 = (u_2 - u_1) + (p_2 v_2 - p_1 v_1) \tag{11.61}$$

Por consiguiente, sólo es necesario calcular mediante integración Δh o Δu. El otro se puede obtener mediante la Ec. 11.61. La elección de qué variación obtener mediante integración dependerá de la información existente. Así, con la ecuación 11.60 se calculará Δh cuando se tenga una ecuación de estado explícita en v y se conozca c_p como función de la temperatura para una presión dada. Con la ecuación 11.51 se calculará Δu cuando se tenga una ecuación de estado explícita en p y se conozca c_v como una función de la temperatura para un volumen específico determinado. Tales opciones se consideran en el Ejemplo 11.5.

Ejemplo 11.5

PROBLEMA CÁLCULO DE ΔS, ΔU Y ΔH PARA UN GAS

Calcúlense las expresiones para la variación de entropía, energía interna y entalpía específicas de un gas entre dos estados cuya temperatura es la misma, $T_1 = T_2$, y las presiones son, respectivamente, p_1 y p_2, utilizando la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

SOLUCIÓN

Conocido: Para una masa de gas unidad tomada como sistema, se determinan dos estados con sus propiedades p_1, T_1 y p_2, T_2 (= T_1).

Se debe hallar: La variación de la energía interna y la entropía específicas entre estos dos estados.

Datos conocidos y diagramas:

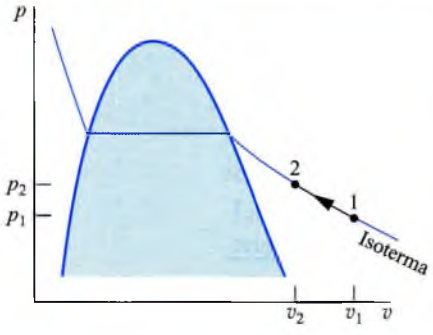


Figura E.11.5

Consideraciones e hipótesis: La ecuación de estado de Redlich-Kwong representa el comportamiento p-v-T para estos estados y proporciona valores adecuados para $(\partial p/\partial T)_v$.

Análisis: La ecuación de estado de Redlich-Kwong es explícita en p, de modo que deberán utilizarse las Ecs. 11.50 y 11.51 para determinar las variaciones de las propiedades solicitadas. Puesto que $T_1 = T_2$, resulta conveniente utilizar un camino isotérmico de integración entre los dos estados. Así, estas ecuaciones se simplifican para dar

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv$$

Los límites para cada una de las integrales anteriores son los volúmenes específicos v_1 y v_2 correspondientes a los dos estados considerados. Con p_1, p_2 y la temperatura conocida, será preciso determinar dichos volúmenes específicos a partir de la ecuación de estado de Redlich-Kwong. Esto requiere un proceso iterativo por lo que es recomendable el uso de algún programa de ordenador que facilite el cálculo.

Las integrales anteriores incluyen la derivada parcial $(\partial p/\partial T)_v$, que puede determinarse con la ecuación de estado de Redlich-Kwong, resultando

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} + \frac{a}{2v(v+b)T^{3/2}}$$

Sustituyendo esto en la expresión para $(s_2 - s_1)$, se obtiene

$$s_2 - s_1 = \int_{v_1}^{v_2} \left[\frac{R}{v-b} + \frac{a}{2v(v+b)T^{3/2}}\right] dv$$

$$= \int_{v_1}^{v_2} \left[\frac{R}{v-b} + \frac{a}{2bT^{3/2}}\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v+b}\right)\right] dv$$

$$= R \ln\left(\frac{v_2 - b}{v_1 - b}\right) + \frac{a}{2\,bT^{3/2}}\left[\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) - \ln\left(\frac{v_2 + b}{v_1 + b}\right)\right]$$

$$= R \ln\left(\frac{v_2 - b}{v_1 - b}\right) + \frac{a}{2bT^{3/2}} \ln\left[\frac{v_2(v_1 + b)}{v_1(v_2 + b)}\right]$$

Con la ecuación de Redlich-Kwong, el integrando de la expresión para $(u_2 - u_1)$ resulta ser

$$\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] = T\left[\frac{R}{v-b} + \frac{a}{2v(v-b)T^{3/2}}\right] - \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)T^{1/2}}\right]$$

$$= \frac{3a}{2v(v+b)^{1/2}}$$

En consecuencia

$$u_2 - u_1 = \int_{v_1}^{v_2} \frac{3a}{2v(v+b)T^{1/2}}\, dv = \frac{3a}{2bT^{1/2}} \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v+b}\right) dv$$

$$= \frac{3a}{2bT^{1/2}}\left[\ln\frac{v_2}{v_1} - \ln\left(\frac{v_2 + b}{v_1 + b}\right)\right] = \frac{3a}{2bT^{1/2}} \ln\left[\frac{v_2(v_1 + b)}{v_1(v_2 + b)}\right]$$

Finalmente, $(h_2 - h_1)$ se calcula mediante la Ec. 11.61 junto con los valores conocidos de $(u_2 - u_1)$, p_1, v_1, p_2 y v_2.

11.5 OTRAS RELACIONES TERMODINÁMICAS

Lo desarrollado hasta este momento ha ido dirigido fundamentalmente a obtener expresiones termodinámicas que permitieran calcular variaciones de u, h y s a partir de valores medidos de otras propiedades. El objeto de esta sección es introducir nuevas expresiones termodinámicas que serán útiles para el análisis termodinámico. Cada una de las propiedades consideradas tiene una característica común: se define en función de la derivada parcial de alguna otra propiedad. Los calores específicos c_v y c_p son ejemplos de este tipo de propiedades.

11.5.1 COEFICIENTES DE DILATACIÓN ISÓBARA Y DE COMPRESIBILIDAD ISOTERMA E ISOENTRÓPICA

En las regiones monofásicas, la presión y la temperatura son independientes, y podemos pensar en el volumen específico como función de las dos propiedades, $v = v(T, p)$. La diferencial de esta función es

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

Tabla 11.2 Coeficientes de dilatación isóbara β y compresibilidad isoterma κ para el agua líquida a 1 atm en función de la temperatura

T (°C)	Densidad (kg/m^3)	$\beta \times 10^6$ (K)$^{-1}$	$\kappa \times 10^6$ (bar)$^{-1}$
0	999,84	–68,14	50,89
10	999,70	87,90	47,81
20	998,21	206,6	45,90
30	995,65	303,1	44,77
40	992,22	385,4	44,24
50	988,04	457,8	44,18

Dos propiedades termodinámicas relacionadas con las derivadas parciales que aparecen en la expresión anterior son la ***expansividad isóbara de volumen*** β, también llamado *coeficiente de dilatación isóbara*

expansividad isóbara de volumen

$$\beta = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{11.62}$$

y el coeficiente de ***compresibilidad isoterma*** κ

compresibilidad isoterma

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \tag{11.63}$$

Es inmediato comprobar que las unidades de β y κ son las recíprocas de la de la temperatura y la de la presión, respectivamente. El coeficiente de dilatación isóbara es un indicador de la variación que sufre el volumen cuando la temperatura cambia mientras la presión permanece constante. El coeficiente de compresibilidad isoterma es un indicador de la variación que experimenta el volumen cuando cambia la presión mientras la temperatura permanece constante. El valor de κ es positivo para todas las sustancias en todas las fases.

La dilatación isóbara y la compresibilidad isoterma son propiedades termodinámicas, y son funciones de T y p como lo es el volumen específico. En las tablas de datos técnicos pueden encontrarse valores para β y κ. La Tabla 11.2 da valores de estas propiedades para el agua líquida a 1 atm de presión, en función de la temperatura. El agua presenta *un estado de densidad máxima* para una presión de 1 atm, aproximadamente a 4°C. Para este estado, el valor de β es cero.

La ***compresibilidad isoentrópica*** α indica las variaciones que experimenta el volumen cuando la presión cambia mientras la entropía permanece constante

compresibilidad isoentrópica

$$\alpha = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s \tag{11.64}$$

La unidad para α es la recíproca de la de la presión.

La compresibilidad isoentrópica está relacionada con la velocidad a la que las ondas de sonido viajan en la sustancia considerada, y la medida de dicha velocidad puede servir para determinar α. En la Sec. 9.12, *la* ***velocidad del sonido***, o *velocidad sónica*, se define como

$$c = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s} \qquad (9.36b)$$

velocidad del sonido

La relación entre la compresibilidad isoentrópica y la velocidad del sonido puede obtenerse utilizando la relación entre derivadas parciales expresada por la Ec. 11.15. Identificando p con x, v con y, y s con z, tenemos

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{1}{(\partial v/\partial p)_s}$$

Con esto, las dos ecuaciones anteriores pueden combinarse para dar

$$c = \sqrt{v/\alpha} \qquad (11.65)$$

Se deja como ejercicio el cálculo de la expresión anterior.

11.5.2 RELACIONES QUE INCLUYEN LOS CALORES ESPECÍFICOS

En esta sección se obtienen expresiones generales para la diferencia entre los calores específicos $(c_p - c_v)$ y para su cociente (c_p/c_v).

Cálculo de $(c_p - c_v)$. Puede obtenerse una expresión para la diferencia entre c_p y c_v igualando las dos diferenciales de la entropía dadas por las Ecs. 11.48 y 11.57 y reordenándolas para obtener

$$(c_p - c_v)\, dT = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv + T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

Considerando la ecuación de estado $p = p(T, v)$, la diferencial de p puede expresarse como

$$dp = \frac{\partial p}{\partial T}\Big)_v dT + \frac{\partial p}{\partial v}\Big)_T dv$$

Eliminando dp entre las dos últimas ecuaciones y agrupando términos se obtiene

$$\left[(c_p - c_v) - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] dT = T\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] dv$$

Puesto que la temperatura y el volumen específico pueden variar independientemente, los coeficientes de las diferenciales en esta expresión deben anularse, por tanto

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \qquad (11.66)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \qquad (11.67)$$

Introduciendo la Ec. 11.67 en la Ec. 11.66 se obtiene

$$c_p - c_v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \tag{11.68}$$

Esta ecuación permite calcular c_v a partir de valores medidos para c_p o, a la inversa, conociendo solamente datos p-v-T. Para el caso particular de los gases ideales, la Ec. 11.68 se reduce a la Ec. 3.44, como puede verse a continuación.

El segundo miembro de la Ec. 11.68 puede expresarse en términos del coeficiente de dilatación isóbara β y del coeficiente de compresibilidad isoterma κ. Utilizando las Ecs. 11.62 y 11.63, obtenemos

$$c_p - c_v = v\frac{T\beta^2}{\kappa} \tag{11.69}$$

Para obtener este resultado se ha utilizado la relación entre derivadas parciales recogida en la Ec. 11.15.

De la Ec. 11.69 se pueden extraer varias conclusiones importantes sobre los calores específicos c_p y c_v. ***Por ejemplo...*** puesto que el factor β^2 nunca es negativo y κ es positiva para todas las sustancias en todas las fases, el valor de c_p es siempre mayor o igual a c_v. Ambos calores específicos coincidirán cuando β sea igual a 0, como sucede en el caso del agua a 1 atm y 4°C, estado para el que el agua presenta su máxima densidad. Los dos calores específicos también toman idéntico valor cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto. Para algunos líquidos y sólidos, c_p y c_v son prácticamente iguales en un conjunto de estados. Por esta razón las tablas dan normalmente el calor específico de un líquido o sólido sin especificar si se trata de c_p o c_v. Los datos publicados son normalmente valores de c_p, puesto que se determina más fácilmente para líquidos y sólidos. ▲

Cálculo de c_p/c_v. A continuación obtendremos expresiones para la relación entre calores específicos k. Si utilizamos la Ec. 11.16 podemos reescribir las Ecs. 11.46 y 11.55, respectivamente, como

$$\frac{c_v}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{-1}{(\partial v/\partial s)_T (\partial T/\partial v)_s}$$

$$\frac{c_p}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{-1}{(\partial p/\partial s)_T (\partial T/\partial p)_s}$$

Obteniendo el cociente de estas ecuaciones, resulta

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{(\partial v/\partial s)_T (\partial T/\partial v)_s}{(\partial p/\partial s)_T (\partial T/\partial p)_s} \tag{11.70}$$

Puesto que $(\partial s/\partial p)_T = 1/(\partial p/\partial s)_T$ y $(\partial p/\partial T)_s = 1/(\partial T/\partial p)_s$, la Ec. 11.70 puede expresarse como

$$\frac{c_p}{c_v} = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\right]\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s\right] \tag{11.71}$$

Finalmente, la regla de la cadena nos permite escribir $(\partial v/\partial p)_T = (\partial v/\partial s)_T\,(\partial s/\partial p)_T$ y $(\partial p/\partial v)_s = (\partial p/\partial T)_s\,(\partial T/\partial v)_s$, de modo que la Ec. 11.71 se transforma en

$$k = \frac{c_p}{c_v} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \tag{11.72}$$

Esto puede expresarse de modo alternativo en función de las compresibilidades isoterma e isoentrópica como

$$k = \frac{\kappa}{\alpha} \tag{11.73}$$

Despejando $(\partial p/\partial v)_s$ en la Ec. 11.72, y sustituyendo la expresión obtenida en la Ec. 9.36b resulta la ecuación siguiente que relaciona la velocidad de sonido c y el cociente entre calores específicos k

$$c = \sqrt{-kv^2\,(\partial p/\partial v)_T} \tag{11.74}$$

La Ec. 11.74 puede utilizarse para determinar c conociendo el valor de k y los datos p-v-T, o para evaluar k conociendo c y $(\partial p/\partial v)_T$. ***Por ejemplo...*** en el caso particular de los gases ideales, la Ec. 11.74 se reduce a la Ec. 9.37

$$c = \sqrt{kRT} \qquad \text{(gas ideal)} \tag{9.37}$$

como puede verificarse fácilmente. ▲

En el siguiente ejemplo recogemos el uso de las relaciones entre los calores específicos introducidas arriba.

Ejemplo 11.6

PROBLEMA USO DE LAS RELACIONES ENTRE CALORES ESPECÍFICOS

Determínese para el agua líquida a 1 atm y 20°C **(a)** el error porcentual en c_v que se produce cuando se considera que $c_p = c_v$, **(b)** la velocidad del sonido, en m/s.

SOLUCIÓN

Conocido: El sistema consiste en una cantidad determinada de agua líquida a 1 atm y 20°C.

Se debe hallar: El error porcentual en c_v que se produce cuando se considera igual a c_p, así como la velocidad del sonido en m/s.

Análisis:

(a) La Ec. 11.69 da la diferencia entre c_p y c_v. La Tabla 11.1 proporciona los valores necesarios del coeficiente de dilatación β, del coeficiente de compresibilidad κ y del volumen específico. Así,

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= v\frac{T\beta^2}{\kappa} \\ &= \left(\frac{1}{998{,}21\ \text{kg/m}^3}\right)(293\ \text{K})\left(\frac{206{,}6\times10^{-6}}{\text{K}}\right)^2\left(\frac{\text{bar}}{45{,}90\times10^{-6}}\right) \\ &= \left(272{,}96\times10^{-6}\ \frac{\text{bar}\cdot\text{m}^3}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)\left|\frac{10^5\ (\text{N/m}^2)}{\text{bar}}\right|\left|\frac{1\text{kJ}}{10^3\ \text{N}\cdot\text{m}}\right| \\ &= 0{,}027\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \end{aligned}$$

(1) Interpolando en la Tabla A-19 para 20°C y 1 atm, se obtiene el valor $c_p = 4{,}188$ kJ/kg·K. Así, el valor de c_v en este estado es

$$c_v = 4{,}188 - 0{,}027 = 4{,}161\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$$

Usando estos valores, el error porcentual al aproximar c_v a c_p es

(2)
$$\left(\frac{c_p - c_v}{c_v}\right)(100) = \left(\frac{0{,}027}{4{,}161}\right)(100) = 0{,}6\%$$

(b) La velocidad del sonido puede determinarse, en este estado, utilizando la Ec. 11.65. El valor necesario para la compresibilidad isoentrópica α puede calcularse en función del valor de k y de la compresibilidad isoterma κ. Con la Ec. 11.73, $\alpha = \kappa/k$. Llevando esto a la Ec. 11.65 se obtiene la siguiente expresión para la velocidad del sonido

$$c = \sqrt{\frac{kv}{\kappa}}$$

Los valores de v y κ necesarios ahora son los mismos que los utilizados en el apartado (a). Asimismo, con los valores de c_p y c_v obtenidos en (a), se tiene $k = 1{,}006$. Por tanto

(3)
$$c = \sqrt{\frac{(1{,}006)\,(10^6)\text{bar}}{(998{,}21\ \text{kg/m}^3)\,(45{,}90)}\left|\frac{10^5\ \text{N/m}^2}{\text{bar}}\right|\left|\frac{1\ \text{kg}\cdot\text{m/s}^2}{1\ \text{N}}\right|} = 1.482\ \text{m/s}$$

---

(1) Hemos tomado c_p a 1 atm y 20°C como el valor para líquido saturado a 20°C, de acuerdo con la discusión de la Sec. 3.3.6.

(2) El resultado del apartado (a) muestra que los valores de c_p y c_v son aproximadamente iguales para líquidos en determinados estados.

(3) Dato comparativo: la velocidad del sonido en el aire a 1 atm y 20°C es 343 m/s aproximadamente, valor que puede comprobarse con la Ec. 9.37.

11.5.3 COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON

El valor del calor específico c_p puede obtenerse a partir de los datos p-v-T y del ***coeficiente de Joule-Thomson.*** Este coeficiente, μ_J, se define como

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \tag{11.75}$$

coeficiente de Joule-Thompson

El coeficiente de Joule-Thomson, al igual que otros coeficientes en derivadas parciales introducidos en esta sección, se define solamente en función de propiedades termodinámicas y, por tanto, también es una propiedad. Las unidades de μ_J son las de la temperatura dividida por la presión.

Puede obtenerse una relación entre el calor específico c_p y el coeficiente de Joule-Thomson μ_J si se utiliza la Ec. 11.16, para escribir

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = -1$$

El primer factor en esta expresión es el coeficiente de Joule-Thomson y el tercero es c_p. Por tanto

$$c_p = \frac{-1}{\mu_J (\partial p/\partial h)_T}$$

De la Ec. 11.15 se deduce que $(\partial h/\partial p)_T = 1/(\partial p/\partial h)_T$, pudiéndose, por tanto, escribir

$$c_p = -\frac{1}{\mu_J}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \tag{11.76}$$

La derivada parcial $(\partial h/\partial p)_T$, llamada *coeficiente de temperatura constante,* puede eliminarse de la Ec. 11.76 utilizando la Ec. 11.56, obteniéndose la siguiente expresión

$$c_p = \frac{1}{\mu_J}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] \tag{11.77}$$

La Ec. 11.77 permite determinar el valor de c_p en un estado, conocidos los valores p-v-T y el coeficiente de Joule-Thomson en dicho estado. Veremos a continuación cómo puede obtenerse experimentalmente el coeficiente de Joule-Thomson.

Cálculo experimental. El coeficiente de Joule-Thomson puede obtenerse experimentalmente utilizando un aparato como el representado en la Fig. 11.3. Consideremos primero la Fig. 11.3*a* que muestra un tapón poroso a través del cual puede pasar un gas (o un líquido). En situación estacionaria, el gas entra a una temperatura T_1 y presión p_1 conocidas y se expande a través del tapón hasta una presión inferior p_2, que es controlada por una válvula situada a la salida. La temperatura T_2 se mide a la salida. El aparato se ha diseñado de modo que el gas sufre un proceso de *estrangulación* (Sec. 4.3.3) cuando se expande de 1 a 2. Según esto, el estado a la salida, caracterizado por p_2 y T_2, tiene el mismo valor para la entalpía específica que en la entrada, $h_2 = h_1$. Disminuyendo progresivamente la presión de salida puede alcanzarse una secuencia de distintos estados finales, como contempla

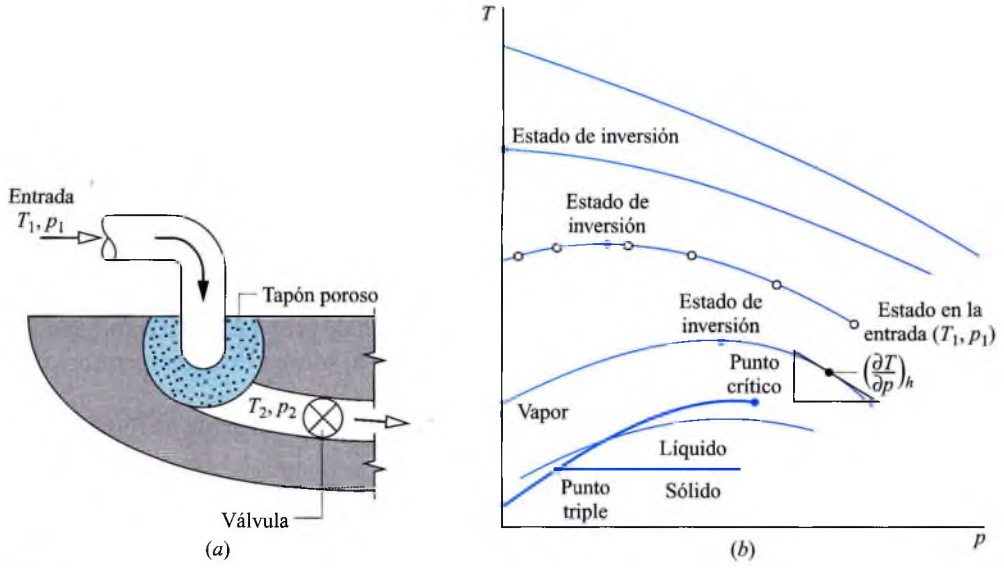


Figura 11.3 Expansión de Joule-Thomson. (*a*) Aparato. (*b*) Isoentálpicas en un diagrama T-p.

la Fig. 11.3*b*. Dichos estados pueden unirse mediante una curva. Tal curva recibe el nombre de isoentálpica (entalpía constante), que es el lugar de todos los puntos que representan los estados de equilibrio que tienen la misma entalpía.

estados de inversión

La pendiente de una curva isoentálpica en cualquier estado es el coeficiente de Joule-Thomson en dicho estado. La pendiente puede ser positiva, negativa o nula. Los estados donde el coeficiente tiene un valor cero reciben el nombre de ***estados de inversión.*** Nótese que no todas las líneas de h constante tienen un estado de inversión. La curva superior de la Fig. 11.3*b*, por ejemplo, tiene siempre pendiente negativa. La estrangulación de un gas desde un estado inicial sobre esta curva produciría siempre una elevación de la temperatura. Sin embargo, para las curvas isoentálpicas que tienen un estado de inversión, la temperatura a la salida del aparato puede ser mayor, igual o menor que la temperatura inicial, dependiendo de la presión a la salida. Para los estados situados a la derecha del estado de inversión el valor del coeficiente de Joule-Thomson será negativo. Para dichos estados, la temperatura aumentará cuando disminuya la presión a la salida del aparato. En los estados situados a la izquierda de un estado de inversión, el valor del coeficiente de Joule-Thomson será positivo. Para dichos estados la temperatura disminuirá cuando la presión a la salida del aparato disminuya. Esto puede utilizarse como una ventaja en los sistemas utilizados para *la licuación de gases*.

11.6 CONSTRUCCIÓN DE TABLAS DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

El objetivo de esta sección es utilizar las expresiones termodinámicas introducidas hasta aquí para describir cómo pueden construirse las tablas de propiedades termodinámicas. Las características de las tablas consideradas pueden contemplarse en las tablas para el agua y los refrigerantes recogidas en el Apéndice.

Se consideran dos aproximaciones diferentes a la hora de construir tablas de propiedades. La presentación de la Sec. 11.6.1 utiliza el método introducido en la Sec. 11.4 para asignar valores de entalpía, energía interna y entropía específicas a los estados de sustancias puras simples compresibles, utilizando datos p-v-T además de una cantidad limitada de datos de calores específicos. La operación matemática básica de este modelo es la *integración.* Por otra parte, el enfoque de la Sec. 11.6.2 utiliza el concepto de función termodinámica fundamental introducido en la Sec. 11.3.3. Una vez construida dicha función, la operación matemática básica para determinar el resto de las propiedades es la *diferenciación.*

11.6.1 DESARROLLO DE TABLAS POR INTEGRACIÓN UTILIZANDO DATOS p-v-T Y DE CALORES ESPECÍFICOS

En principio, todas las propiedades de interés pueden determinarse utilizando

$$c_p = c_{p0}(T)$$

$$p = p(v, T), \qquad v = v(p, T) \tag{11.78}$$

En las Ecs. 11.78, $c_{p0}(T)$ es el calor específico c_p de la sustancia considerada extrapolando a la presión cero. Esta función puede determinarse a partir de datos obtenidos por calorimetría o por espectroscopía, utilizando las ecuaciones proporcionadas por la Mecánica estadística. En la Tabla A-21 se recogen expresiones para el calor específico de varios gases. Las expresiones $p(v, T)$ y $v(p, T)$ representan funciones que describen las curvas de saturación presión-temperatura así como las relaciones p-v-T para las regiones monofásicas. Estas funciones pueden ser tabulares, gráficas o de carácter analítico. Sin embargo, cualquiera que sea su forma, las funciones no sólo deben representar los datos p-v-T con precisión sino también permitir la obtención de valores exactos para derivadas tales como $(\partial v/\partial T)_p$ y $(dp/dT)_{sat}$.

La Fig. 11.4 muestra ocho estados de una sustancia. Consideraremos ahora cómo pueden asignarse valores para la entalpía y entropía específicas en dichos estados. El mismo procedimiento puede usarse para asignar valores a las propiedades en otros estados. Nótese que cuando h se ha definido para un estado, la energía interna específica en dicho estado puede calcularse mediante $u = h - pv$.

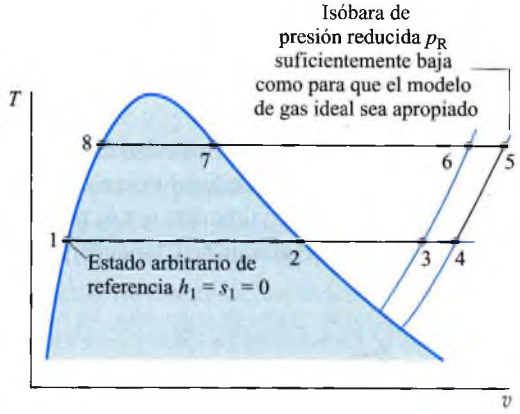


Figura 11.4 Diagrama T-v utilizado para mostrar cómo pueden asignarse h y s a estados de líquido y vapor.

- Consideraremos el estado 1 de la Fig. 11.4 como el estado de referencia para la entalpía y la entropía. Aunque puede asignarse cualquier valor a h y s en este estado, lo habitual es asignarles el valor cero. Conviene señalar que el uso de un estado de referencia arbitrario y de valores arbitrarios de referencia para la entropía y entalpía específicas sólo sirve para los cálculos que incluyen diferencias en los valores de las propiedades entre estados con la misma composición, pues entonces las referencias se anulan mutuamente.[1]

- Una vez asignado el valor de la entalpía en el estado 1, la entalpía en el estado de vapor saturado, estado 2, puede determinarse utilizando la ecuación de Clapeyron, Ec. 11.40,

$$h_2 - h_1 = T_1(v_2 - v_1)\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}}$$

donde la derivada $(dp/dT)_{\text{sat}}$ y los volúmenes específicos v_1 y v_2 pueden obtenerse mediante representaciones apropiadas de los valores p-v-T para la sustancia considerada. La entropía específica en el estado 2 se obtiene utilizando la Ec. 11.38 en la forma

$$s_2 - s_1 = \frac{h_2 - h_1}{T_1}$$

- Pasando mediante un proceso isotermo desde el estado 2 al estado 3, la entropía y la entalpía pueden calcularse mediante las Ecs. 11.59 y 11.60, respectivamente. Puesto que la temperatura es constante, estas ecuaciones se simplifican para dar

$$s_3 - s_2 = -\int_{p_2}^{p_3}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \qquad \text{y} \qquad h_3 - h_2 = \int_{p_2}^{p_3}\left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

Con el mismo procedimiento pueden determinarse s_4 y h_4.

- La presión de la isóbara (línea de presión constante) que pasa por el estado 4 se considera suficientemente baja como para que pueda aplicarse el modelo de gas ideal. Según esto, para evaluar s y h en estados como el 5 sobre esta isóbara, la única información necesaria será las temperaturas en dichos estados, además del valor de c_{p0}. Así, puesto que la presión es constante, las Ecs. 11.59 y 11.60 dan respectivamente

$$s_5 - s_4 = \int_{T_4} c_{p0}\frac{dT}{T} \qquad \text{y} \qquad h_5 - h_4 = \int_{T_4}^{T_5} c_{p0}\, dT$$

- Los valores de la entalpía y entropía específicas en los estados 6 y 7 pueden calcularse a partir de los del estado 5 mediante el mismo procedimiento utilizado para calcular los valores en los estados 3 y 4 a partir de los del estado 2. Finalmente, s_8 y h_8 pueden obtenerse a partir de los valores del estado 7 usando la ecuación de Clapeyron.

[1] **Nota del traductor:** Cuando se calculan propiedades mediante un programa de ordenador, los valores atribuidos dependen de la elección del estado de referencia. Es la diferencia en los valores entre estados con la misma composición la que debe coincidir independientemente del programa o de las tablas utilizadas, salvo ligeras desviaciones de cálculo.

11.6.2 CONSTRUCCIÓN DE TABLAS POR DIFERENCIACIÓN DE UNA FUNCIÓN TERMODINÁMICA FUNDAMENTAL

Las tablas de propiedades pueden también desarrollarse utilizando una función termodinámica fundamental. Con este objeto es conveniente seleccionar las variables independientes para la función fundamental entre la presión, el volumen específico (densidad) y la temperatura. De acuerdo con esto, las funciones a utilizar serán la función de Helmholtz $\psi(T, v)$ o la función de Gibbs $g(T, p)$. Las propiedades del agua tabuladas en las Tablas A-2 a A-6 se han calculado utilizando una función de Helmholtz. También se han empleado funciones fundamentales para calcular satisfactoriamente las propiedades de otras sustancias.

El desarrollo de una función fundamental precisa de un trabajo considerable de tipo matemático, así como de cálculo numérico. Antes de la existencia de computadoras de alta velocidad el cálculo de propiedades mediante esta técnica no era factible y se utilizaban exclusivamente las aproximaciones descritas en la Sec. 11.6.1. Un paso importante en el desarrollo de funciones fundamentales es la selección de una forma funcional en función de un par apropiado de propiedades independientes y un conjunto de coeficientes ajustables que pueden ser más de 50. La forma funcional se especifica sobre la base de consideraciones tanto teóricas como prácticas. Los coeficientes en la función fundamental se calcularán imponiendo que un conjunto de valores de propiedades cuidadosamente seleccionadas y/o valores medidos se ajusten con el procedimiento de mínimos cuadrados. Habitualmente esto supone el uso de valores para las propiedades, tales como datos p-v-T y datos de calores específicos, que requieren que la forma funcional elegida se haya diferenciado una o más veces. Cuando se han calculado todos los coeficientes, se comprueba cuidadosamente la precisión de la función, utilizándola para calcular propiedades con valores conocidos previamente. Esto puede incluir propiedades que requieran diferenciar dos o más veces la función fundamental. Por ejemplo, la velocidad del sonido y los datos del coeficiente de Joule-Thomson son valores que pueden utilizarse con el fin mencionado. Este procedimiento para desarrollar una función fundamental no es en ningún modo rutinario y sólo puede acometerse utilizando ordenadores. Sin embargo, una vez establecida la función fundamental, es posible obtener una precisión extrema y una gran consistencia entre las propiedades termodinámicas.

La forma de la función de Helmholtz utilizada para construir las tablas de vapor, de las que se han extraído las Tablas A-2 a A-6, es

$$\psi(\rho, T) = \psi_0(T) + RT\,[\ln \rho + \rho Q(\rho, \tau)] \tag{11.79}$$

en donde ψ_0 y Q corresponden a los sumatorios listados en la Tabla 11.3. Las variables independientes son la densidad y la temperatura. La variable τ corresponde a $1000/T$. Los valores para la presión, la energía interna específica y la entropía específica pueden determinarse por diferenciación de la Ec. 11.79. Los valores para la entalpía específica y la función de Gibbs se obtienen de $h = u + pv$ y $g = \psi + pv$, respectivamente. El calor específico c_v se calcula mediante diferenciación, $c_v = (\partial u/\partial T)_v$. Mediante operaciones similares pueden calcularse otras propiedades. Los valores de las propiedades calculados para el agua a partir de la Ec. 11.79 muestran un acuerdo excelente con los datos experimentales en un amplio rango de condiciones. El Ejemplo 11.7 muestra este método de desarrollo de tablas.

Tabla 11.3 Ecuación fundamental utilizada para construir las tablas de vapor[a,b]

$$\psi = \psi_0(T) + RT\,[\ln \rho + \rho Q(\rho, \tau)] \tag{1}$$

donde

$$\psi_0 = \sum_{i=1}^{6} C_i/\tau^{i-1} + C_7 \ln T + C_8 \ln T/\tau \tag{2}$$

y

$$Q = (\tau - \tau_c) \sum_{j=1}^{7} (\tau - \tau_{aj})^{j-2} \left[\sum_{i=1}^{8} A_{ij} (\rho - \rho_{aj})^{i-1} + e^{-E\rho} \sum_{i=9}^{10} A_{ij}\, \rho^{i-9} \right] \tag{3}$$

En (1), (2) y (3), T representa la temperatura en la escala Kelvin, τ es igual a $1000/T$, ρ corresponde a la densidad en g/cm^3, $R = 4{,}6151$ bar·cm^3/g·K ó 0,46151 J/g·K, $\tau_c = 1000/T_c = 1{,}544912$, $E = 4{,}8$, y

$$\tau_{aj} = \tau_c \ (j = 1) \qquad \rho_{aj} = 0{,}634 \ (j = 1)$$
$$= 2{,}5 \ (j > 1) \qquad = 1{,}0 \ (j > 1)$$

Los coeficientes para ψ_0 en J/g son los siguientes:

$C_1 =$	1857,065	$C_4 =$	36,6649	$C_7 =$	46,0
$C_2 =$	3229,12	$C_5 =$	−20,5516	$C_8 =$	−1011,249
$C_3 =$	−419,465	$C_6 =$	4,85233		

Los valores para los coeficientes A_{ij} aparecen listados en la fuente original.[a]

[a] J. H. Keenan, F.G. Keyes, P. G. Hill y J. G. Moore, *Steam Tables,* Wiley, New York, 1969.

[b] Véase también L. Haar, J. S. Gallagher y G. S. Kell, *NBS/NRC Steam Tables,* Hemisphere, Washington. D.C., 1984. Las propiedades del agua determinadas a partir de esta referencia utilizan una forma funcional diferente para la función de Helmholtz de la dada por las Ecs. (1) - (3).

Ejemplo 11.7

PROBLEMA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES EMPLEANDO UNA ECUACIÓN FUNDAMENTAL

Para determinar las propiedades del agua se ha utilizado la siguiente expresión para la función de Helmholtz:

$$\psi(\rho, T) = \psi_0(T) + RT\,[\ln \rho + \rho Q(\rho, \tau)]$$

donde ρ representa la densidad y τ corresponde a $1000/T$. Las funciones ψ_0 y Q son sumas que combinan las variables independientes indicadas con una serie de constantes de ajuste (ver Tabla 11.3). Obténgase, a partir de esta función fundamental, la expresión para **(a)** la presión, **(b)** la entropía específica y **(c)** la energía interna específica.

SOLUCIÓN

Conocido: Se tiene una expresión para la función de Hemholtz ψ.

Se debe hallar: Las expresiones para la presión, la entropía específica y la energía interna específica que se obtienen a partir de esta función fundamental.

Análisis: Las expresiones obtenidas para p, s y u precisan solamente las funciones $\psi_0(T)$ y $Q(\rho, \tau)$. Una vez determinadas estas funciones, p, s y u pueden determinarse, cada una, como una función de la densidad y la temperatura utilizando operaciones matemáticas elementales.

(a) Cuando la Ec. 11.28 se expresa en función de la densidad en lugar del volumen específico, se obtiene

$$p = \rho^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \rho}\right)_T$$

como puede comprobarse fácilmente. Cuando T se mantiene constante, τ es también constante. En consecuencia, la expresión siguiente se obtiene por diferenciación de las funciones dadas.

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \rho}\right)_T = RT\left[\frac{1}{\rho} + Q(\rho, \tau) + \rho\left(\frac{\partial Q}{\partial \rho}\right)_\tau\right]$$

Combinando estas ecuaciones se obtiene una expresión para la presión

$$p = \rho RT\left[1 + \rho Q + \rho^2\left(\frac{\partial Q}{\partial \rho}\right)_\tau\right]$$

(b) De la Ec. 11.29

$$s = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_\rho$$

Mediante diferenciación de la expresión dada para ψ, se tiene

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_\rho = \frac{d\psi_0}{dT} + \left[R(\ln \rho + \rho Q) + RT\rho\left(\frac{\partial Q}{\partial \tau}\right)_\rho \frac{d\tau}{dT}\right]$$

$$= \left(\frac{d\psi_0}{dT} + \left[R(\ln \rho + \rho Q) + RT\rho\left(\frac{\partial Q}{\partial \tau}\right)_\rho\left(-\frac{1000}{T^2}\right)\right]\right)$$

$$= \frac{d\psi_0}{dT} + R\left[\ln \rho + \rho Q - \rho\tau\left(\frac{\partial Q}{\partial \tau}\right)_\rho\right]$$

Combinando resultados se obtiene

$$s = -\frac{d\psi_0}{dT} - R\left[\ln \rho + \rho Q - \rho\tau\left(\frac{\partial Q}{\partial \tau}\right)_\rho\right]$$

(c) Por definición, $\psi = u - Ts$. Así, $u = \psi + Ts$. Introduciendo la expresión dada para ψ junto con la obtenida para s en (b) se obtiene

$$u = [\psi_0 + RT(\ln \rho + \rho Q)] + T\left\{-\frac{d\psi_0}{dT} - R\left[\ln \rho + \rho Q - \rho\tau\left(\frac{\partial Q}{\partial \tau}\right)_\rho\right]\right\}$$

$$= \psi_0 - T\frac{d\psi_0}{dT} + RT\rho\tau\left(\frac{\partial Q}{\partial \tau}\right)_\rho$$

Esto puede escribirse de un modo más compacto si se considera que

$$T\frac{d\psi_0}{dT} = T\frac{d\psi_0}{d\tau}\frac{d\tau}{dT} = T\frac{d\psi_0}{d\tau}\left(-\frac{1000}{T^2}\right) = -\tau\frac{d\psi_0}{d\tau}$$

Así

$$\psi_0 - T\frac{d\psi_0}{dT} = \psi_0 + \tau\frac{d\psi_0}{d\tau} = \frac{d(\psi_0\tau)}{d\tau}$$

Finalmente, la expresión para u resulta ser

$$u = \frac{d(\psi_0\tau)}{d\tau} + RT\rho\tau\left(\frac{\partial Q}{\partial \tau}\right)_\rho$$

11.7 GRÁFICAS GENERALIZADAS PARA LA ENTALPÍA Y LA ENTROPÍA

En la Sec. 3.4 se introdujeron gráficas generalizadas que dan el factor de compresibilidad Z en función de las propiedades reducidas p_R, T_R y v'_R. Con tales gráficas, la estimación de datos p-v-T puede hacerse rápidamente conociendo simplemente la presión crítica y la temperatura crítica para la sustancia de trabajo. El objetivo de la presente sección es introducir gráficas generalizadas que permitan estimar las variaciones de la entalpía y la entropía.

GRÁFICA GENERALIZADA DE LA DISCREPANCIA DE ENTALPÍA

La variación en la entalpía específica de un gas (o líquido) entre dos estados determinados por la temperatura y la presión puede calcularse utilizando la identidad

$$h(T_2, p_2) - h(T_1, p_1) = [h^*(T_2) - h^*(T_1)] + \\ + \underline{\{[h(T_2, p_2) - h^*(T_2)] - [h(T_1, p_1) - h^*(T_1)]\}} \quad (11.80)$$

El término $[h(T, p) - h^*(T)]$ representa la entalpía específica de la sustancia relativa a la de su modelo de gas ideal cuando ambos están a la misma temperatura. El superíndice * se utiliza en esta sección para identificar los valores de las propiedades para gas ideal. Así, la Ec. 11.80 indica que la variación en la entalpía específica entre los dos estados es igual a la variación en la entalpía determinada usando el modelo de gas ideal más una corrección que tiene en cuenta la desviación respecto del comportamiento de gas ideal. La corrección se muestra subrayada en la Ec. 11.80. El término de gas ideal puede calcularse usando los métodos introducidos en el Cap.3. A continuación mostraremos cómo se calcula la corrección en términos de la *discrepancia de entalpía*.

Obtención de la discrepancia de entalpía. La variación de la entalpía con la presión para una temperatura dada se obtiene con la Ec. 11.56

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Integrando desde p' hasta p para la temperatura T constante

$$h(T, p) - h(T, p') = \int_{p'}^{p} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

Esta ecuación no cambia si añadimos y quitamos $h^*(T)$ en el primer miembro. Es decir,

$$\left[h(T, p) - h^*(T)\right] - \left[h(T, p') - h^*(T)\right] = \int_{p'}^{p} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp \quad (11.81)$$

Cuando la presión tiende a cero para una temperatura fija, la entalpía de la sustancia se acerca a la de su modelo para gas ideal. De acuerdo con esto, cuando p' tiende a cero:

$$\lim_{p' \to 0} \left[h(T, p') - h^*(T)\right] = 0$$

Así, en el límite, la Ec. 11.81 para la entalpía de una sustancia relativa a la de su modelo de gas ideal cuando ambos están a la misma temperatura se transforma en:

$$h(T,p) - h^*(T) = \int_0^p \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp \tag{11.82}$$

Esto puede también interpretarse como la variación de entalpía cuando la presión aumenta desde cero hasta la presión dada mientras la temperatura se mantiene constante. Usando solamente datos *p-v-T*, la Ec. 11.82 puede evaluarse en los estados 1 y 2 para luego calcular el término de corrección de la Ec. 11.80. Consideraremos a continuación cómo puede utilizarse este procedimiento en función de los datos del factor de compresibilidad y de las propiedades reducidas T_R y p_R.

La integral de la Ec. 11.82 puede expresarse en función del factor de compresibilidad Z y de las propiedades reducidas T_R y p_R como se recoge a continuación. A partir de $Z = pv/RT$, se tiene

$$v = \frac{ZRT}{p}$$

y, si se deriva,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{RZ}{p} + \frac{RT}{p}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$$

Con las dos expresiones anteriores, el integrando de la Ec. 11.81 resulta ser

$$v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{ZRT}{p} - T\left[\frac{RZ}{p} + \frac{RT}{p}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p\right] = -\frac{RT^2}{p}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \tag{11.83}$$

La Ec. 11.83 puede escribirse en función de las propiedades reducidas según

$$v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{RT_c}{p_c}\cdot\frac{T_R^2}{p_R}\left(\frac{\partial Z}{\partial T_R}\right)_{p_R}$$

Sustituyendo esta expresión en la Ec. 11.82 y reordenando, se obtiene

$$\frac{h^*(T) - h(T,p)}{RT_c} = T_R^2 \int_0^{p_R} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R}\right)_{p_R} \frac{dp_R}{p_R}$$

O, en base molar, la ***discrepancia de entalpía*** es

$$\frac{\bar{h}^*(T) - \bar{h}(T,p)}{\bar{R}T_c} = T_R^2 \int_0^{p_R} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R}\right)_{p_R} \frac{dp_R}{p_R} \tag{11.84}$$

discrepancia de entalpía

El segundo miembro de la Ec. 11.84 depende sólo de la temperatura reducida T_R y de la presión reducida p_R. Según esto, la cantidad $(\bar{h}^* - \bar{h})/\bar{R}T_c$, la discrepancia de entalpía, es función, solamente, de estas dos propiedades reducidas. Utilizando una ecuación generalizada de estado que nos dé Z como función de T_R y p_R, la discrepancia de entalpía puede calcularse fácilmente con un ordenador. En la bibliografía pueden encontrarse representaciones tabulares. De modo alternativo, puede emplearse también la representación gráfica que se proporciona en la Fig. A-4.

Cálculo de variaciones de entalpía. La variación de entalpía específica entre dos estados puede calcularse expresando la Ec. 11.80 en función de la discrepancia de entalpía según

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_1 = \underline{\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*} - \underline{\bar{R}T_c\left[\left(\frac{\bar{h}^* - \bar{h}}{\bar{R}T_c}\right)_2 - \left(\frac{\bar{h}^* - \bar{h}}{\bar{R}T_c}\right)_1\right]} \tag{11.85}$$

El primer término subrayado en la Ec. 11.85 representa la variación de entalpía específica entre los dos estados, supuesto comportamiento de gas ideal. El segundo término subrayado es la corrección que debe aplicarse al valor de la variación de entalpía para el gas ideal para obtener el valor real de la variación de entalpía. La cantidad $(\bar{h}^* - \bar{h})/\bar{R}T_c$ en el estado 1 podría calcularse a partir de una ecuación del tipo $Z(T_R, p_R)$ o bien obtenerse de las tablas o de la gráfica generalizada de la discrepancia de entalpía, Fig. A-4, utilizando la temperatura reducida T_{R1} y la presión reducida p_{R1} correspondiente a la temperatura T_1 y la presión p_1 en el estado inicial, respectivamente. De modo similar, se podría calcular $(\bar{h}^* - \bar{h})/\bar{R}T_c$ en el estado 2 utilizando T_{R2} y p_{R2}. En el siguiente ejemplo se muestra el uso de la Ec. 11.85.

Ejemplo 11.8

PROBLEMA USO DE LA GRÁFICA GENERALIZADA DE LA DISCREPANCIA DE ENTALPÍA

En una turbina que funciona en situación estacionaria entra gas nitrógeno a 100 bar y 300 K y sale a 40 bar y 245 K. Utilizando la gráfica generalizada de la discrepancia de entalpía, determínese el trabajo desarrollado, en kJ/kg, si la transferencia de calor con el entorno se considera nula. Las variaciones de energía cinética y potencial entre la entrada y la salida pueden despreciarse también.

SOLUCIÓN

Conocido: En una turbina en situación estacionaria entra nitrógeno a 100 bar y 300 K y sale a 40 bar y 245 K.

Se debe hallar: El trabajo desarrollado, utilizando la gráfica de la discrepancia de entalpía.

Datos conocidos y diagramas:

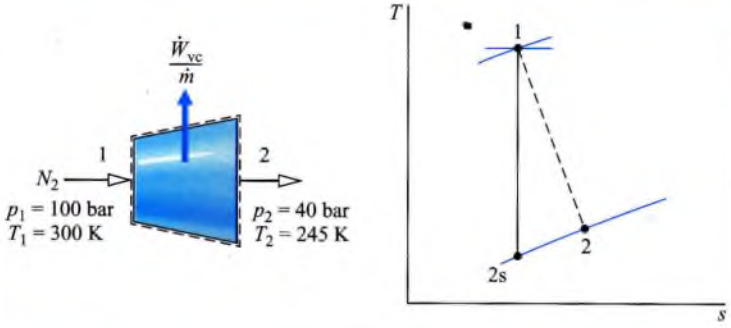


Figura E.11.8

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura adjunta funciona en situación estacionaria.
2. No hay intercambio de calor significativo entre el volumen de control y su entorno.
3. Pueden despreciarse las variaciones de energía cinética y potencial entre la entrada y la salida.
4. La entrada y la salida pueden considerarse como estados de equilibrio.

Análisis: Los balances de masa y energía se simplifican en situación estacionaria para dar

$$0 = \frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}} - \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} + \left[h_1 - h_2 + \frac{C_1^2 - C_2^2}{2} + g(z_1 - z_2)\right]$$

donde $\dot{m}$ es el flujo de masa. Eliminando el término de transferencia de calor y las variaciones de energía potencial y cinética por aplicación de las hipótesis 2 y 3, se obtiene

$$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} = h_1 - h_2$$

El término $h_1 - h_2$ puede calcularse como sigue

$$h_1 - h_2 = \frac{1}{M}\left\{\bar{h}_1^* - \bar{h}_2^* - \bar{R}T_c\left[\left(\frac{\bar{h}^* - \bar{h}}{\bar{R}T_c}\right)_1 - \left(\frac{\bar{h}^* - \bar{h}}{\bar{R}T_c}\right)_2\right]\right\}$$

En esta expresión, M es la masa molecular del nitrógeno y los otros términos tienen el mismo significado que en la Ec. 11.85.

Tomando los valores de la entalpía específica de la Tabla A-23 para $T_1 = 300$ K y $T_2 = 245$ K, respectivamente,

$$\bar{h}_1^* - \bar{h}_2^* = 8723 - 7121 = 1602 \text{ kJ/kmol}$$

El término $(\bar{h}^* - \bar{h})/\bar{R}T_c$ en los estados 1 y 2, necesario para calcular la expresión para $h_1 - h_2$, puede obtenerse en la Fig. A-4. Primero deben determinarse la temperatura reducida y la presión reducida a la entrada y a la salida. De la Tabla A-1 se toman $T_c = 126$ K, $p_c = 33{,}9$ bar. Así, a la entrada

$$T_{R1} = \frac{300}{126} = 2{,}38, \qquad p_{R1} = \frac{100}{33{,}9} = 2{,}95$$

A la salida

$$T_{R2} = \frac{245}{126} = 1{,}94, \qquad p_{R2} = \frac{40}{33{,}9} = 1{,}18$$

Por inspección de la Fig. A-4, determinamos

(1) $$\left(\frac{\bar{h}^* - \bar{h}}{\bar{R}T_c}\right)_1 \approx 0{,}5, \qquad \left(\frac{\bar{h}^* - \bar{h}}{\bar{R}T_c}\right)_2 \approx 0{,}31$$

Sustituyendo valores

(2) $$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} = \frac{1}{28\ \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}}\left[1602\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} - \left(8{,}314\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\right)(126\text{ K})(0{,}5 - 0{,}31)\right] = 50{,}1 \text{ kJ/kg}$$

---

(1) Debido a la imprecisión en la lectura de valores en una gráfica como la Fig. A-4, no podemos esperar una precisión extrema en el resultado final calculado.

(2) Si se utilizara exclusivamente el modelo de gas ideal se habría obtenido un trabajo igual a 1602 kJ/kmol o 57,2 kJ/kg. Estos valores son aproximadamente un 14% mayores que los valores respectivos calculados añadiendo la discrepancia de entalpía.

GRÁFICA GENERALIZADA DE LA DISCREPANCIA DE ENTROPÍA

Una gráfica generalizada que permite calcular las variaciones de entropía específica puede obtenerse de modo similar a la gráfica generalizada de entalpía comentada antes. La diferencia en la entropía específica entre los estados 1 y 2 de un gas (o líquido) puede expresarse como la identidad

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = s^*(T_2, p_2) - s^*(T_1, p_1) + \underline{+ \left\{ \left[s(T_2, p_2) - s^*(T_2, p_2) \right] - \left[s(T_1, p_1) - s^*(T_1, p_1) \right] \right\}} \quad (11.86)$$

donde $[s(T, p) - s^*(T, p)]$ representa la entropía específica de la sustancia relativa a la de su modelo de gas ideal cuando ambos están a la misma temperatura y presión. La Ec. 11.86 indica que la variación de entropía específica entre los dos estados es igual a la variación de entropía que se obtiene usando el modelo de gas ideal más una corrección (expresión subrayada) que tiene en cuenta la desviación del comportamiento de gas ideal. El término que corresponde al gas ideal puede calcularse utilizando los métodos introducidos en la Sec. 6.3.2. Consideraremos a continuación cómo se calcula el término de corrección en términos de la *discrepancia de entropía.*

Obtención de la discrepancia de entropía. La siguiente relación de Maxwell da la variación de la entropía con la presión a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (11.35)$$

Integrando desde la presión p' hasta la presión p, a temperatura constante T, se obtiene

$$s(T, p) - s(T, p') = -\int_{p'}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \quad (11.87)$$

Para un gas ideal, $v = RT/p$, de modo que $(\partial v/\partial T)_p = R/p$. Utilizando esto en la Ec. 11.87, la variación en la entropía específica considerando comportamiento de gas ideal resulta

$$s^*(T, p) - s^*(T, p') = -\int_{p'}^{p} \frac{R}{p} dp \quad (11.88)$$

Restando la Ec. 11.88 de la Ec. 11.87 se obtiene

$$[s(T, p) - s^*(T, p)] - [s(T, p') - s^*(T, p')] = \int_{p'}^{p} \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp \quad (11.89)$$

Puesto que las propiedades de una sustancia tienden a las del modelo de gas ideal cuando la presión tiende a cero para una temperatura constante, tenemos

$$\lim_{p' \to 0} \left[s(T, p') - s^*(T, p') \right] = 0$$

Así, en el límite cuando p' tiende a cero, la Ec. 11.89 resulta

$$s(T,p) - s^*(T,p) = \int_0^p \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp \tag{11.90}$$

Utilizando solamente los datos p-v-T, la Ec. 11.90 puede resolverse para los estados 1 y 2 y poder así calcular el término de corrección de la Ec. 11.86.

La Ec. 11.90 puede expresarse en función del factor de compresibilidad Z y de las propiedades reducidas T_R y p_R. El resultado, en base molar, es la ***discrepancia de entropía***

$$\frac{\bar{s}^*(T,p) - \bar{s}(T,p)}{\bar{R}} = \frac{\bar{h}^*(T) - \bar{h}(T,p)}{\bar{R}T_R T_c} + \int_0^{p_R} (Z-1)\frac{dp_R}{p_R} \tag{11.91}$$

discrepancia de entropía

El segundo miembro de la Ec. 11.91 depende solamente de las propiedades reducidas T_R y p_R. Según esto, la cantidad $(\bar{s}^* - \bar{s})/\bar{R}$, la discrepancia de entropía, es función solamente de estas dos propiedades reducidas. Como para la discrepancia de entalpía, la discrepancia de entropía se puede calcular con un ordenador utilizando una ecuación generalizada de estado que nos dé Z como una función de T_R y p_R. Puede también utilizarse la representación gráfica que se proporciona en la Fig. A-5.

Cálculo de variaciones de entropía. La variación de entropía específica entre dos estados puede calcularse expresando la Ec. 11.86 en función de la discrepancia de entropía según

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \underline{\bar{s}_2^* - \bar{s}_1^*} - \underline{\bar{R}\left[\left(\frac{\bar{s}^* - \bar{s}}{\bar{R}}\right)_2 - \left(\frac{\bar{s}^* - \bar{s}}{\bar{R}}\right)_1\right]} \tag{11.92}$$

El primer término subrayado en la Ec. 11.92 representa la variación de entropía específica entre los dos estados considerando comportamiento de gas ideal. El segundo término subrayado es la corrección que debe aplicarse a la variación de entropía del gas ideal para obtener el valor real de la variación de entropía. La cantidad $(\bar{s}^* - \bar{s})_1/\bar{R}$ que aparece en la Ec. 11.92 puede calcularse con una ecuación $Z(T_R, p_R)$ o bien obtenerse de la gráfica generalizada de la discrepancia de entropía, Fig. A-5, utilizando la temperatura reducida T_{R1} y la presión reducida p_{R1} correspondientes a la temperatura T_1 y presión p_1 del estado inicial, respectivamente. De modo similar, $(\bar{s}^* - \bar{s})_2/\bar{R}$ puede calcularse a partir de T_{R2} y p_{R2}. En el siguiente ejemplo se muestra el uso de la Ec. 11.92.

Ejemplo 11.9

PROBLEMA USO DE LA GRÁFICA GENERALIZADA DE LA DISCREPANCIA DE ENTROPÍA

Determínese, para el caso del Ejemplo 11.8, **(a)** la generación de entropía, en kJ/kg·K, y **(b)** el rendimiento isoentrópico de la turbina.

SOLUCIÓN

Conocido: En una turbina en situación estacionaria entra nitrógeno a 100 bar y 300 K y sale a 40 bar y 245 K.

Se debe hallar: La generación de entropía en kJ/kg·K y el rendimiento isoentrópico de la turbina.

Datos conocidos y diagramas: Véase la Fig. E. 11.8.

Consideraciones e hipótesis: Véase el Ej. 11.8

Análisis:

(a) En situación estacionaria, la expresión del balance de entropía en el volumen de control se reduce a

$$\frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{m}} = s_2 - s_1$$

La variación de entropía específica necesaria para calcular esta expresión puede escribirse como

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{M}\left\{\bar{s}_2^{\,*} - \bar{s}_1^{\,*} - \bar{R}\left[\left(\frac{\bar{s}^* - \bar{s}}{\bar{R}}\right)_2 - \left(\frac{\bar{s}^* - \bar{s}}{\bar{R}}\right)_1\right]\right\}$$

donde M es la masa molecular del nitrógeno y los otros términos tienen el mismo significado que en la Ec. 11.92. La variación de entropía específica $\bar{s}_2^{\,*} - \bar{s}_1^{\,*}$ puede calcularse utilizando

$$\bar{s}_2^{\,*} - \bar{s}_1^{\,*} = \bar{s}^\circ(T_2) - \bar{s}^\circ(T_1) - \bar{R}\ln\frac{p_2}{p_1}$$

Con los valores tomados de la Tabla A-23

$$\bar{s}_2^{\,*} - \bar{s}_1^{\,*} = 185{,}775 - 191{,}682 - 8{,}314\ln\frac{40}{100} = 1{,}711\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}$$

Los términos $(\bar{s}^* - \bar{s})/\bar{R}$ a la entrada y a la salida pueden obtenerse de la Fig. A-5. Utilizando la temperatura reducida y la presión reducida calculadas en la solución del Ej. 11.8, de la Fig. A-5 se obtiene

$$\left(\frac{\bar{s}^* - \bar{s}}{\bar{R}}\right)_1 \approx 0{,}21, \qquad \left(\frac{\bar{s}^* - \bar{s}}{\bar{R}}\right)_2 \approx 0{,}14$$

Sustituyendo valores

$$\frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{m}} = \frac{1}{(28\ \text{kg/kmol})}\left[1{,}711\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}} - 8{,}314\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}(0{,}14 - 0{,}21)\right]$$
$$= 0{,}082\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$$

(b) El rendimiento isoentrópico de la turbina se ha definido en la Sec. 6.8 como

$$\eta_t = \frac{(\dot{W}_{vc}/\dot{m})}{(\dot{W}_{vc}/\dot{m})_s}$$

donde el denominador es el trabajo que desarrollaría la turbina si el nitrógeno se expandiera isoentrópicamente desde el estado inicial al estado final. Así, es necesario determinar el estado llamado 2s, que es la salida de la turbina para una expansión que no presentara variación de entropía específica entre la entrada y la salida. Con $(\bar{s}_{2s} - \bar{s}_1) = 0$ y un procedimiento similar al utilizado en el apartado (a)

$$0 = \bar{s}_{2s}^* - \bar{s}_1^* - \bar{R}\left[\left(\frac{\bar{s}^* - \bar{s}}{\bar{R}}\right)_{2s} - \left(\frac{\bar{s}^* - \bar{s}}{\bar{R}}\right)_1\right]$$

$$0 = \left[\bar{s}^\circ(T_{2s}) - \bar{s}^\circ(T_1) - \bar{R}\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)\right] - \bar{R}\left[\left(\frac{\bar{s}^* - \bar{s}}{\bar{R}}\right)_{2s} - \left(\frac{\bar{s}^* - \bar{s}}{\bar{R}}\right)_1\right]$$

Utilizando los valores de la parte (a), la última ecuación nos da

$$0 = \bar{s}^\circ(T_{2s}) - 191{,}682 - 8{,}314\ln\frac{40}{100} - \bar{R}\left(\frac{\bar{s}^* - \bar{s}}{\bar{R}}\right)_{2s} + 1{,}746$$

o

$$\bar{s}^\circ(T_{2s}) - \bar{R}\left(\frac{\bar{s}^* - \bar{s}}{\bar{R}}\right)_{2s} = 182{,}3$$

La temperatura T_{2s} puede calcularse por un procedimiento iterativo utilizando el dato $\bar{s}^\circ$ tomado de la Tabla A-23 y $(\bar{s}^* - \bar{s})/\bar{R}$ de la Fig. A-5, del modo siguiente: Primero, se asigna un valor para la temperatura T_{2s}. El valor correspondiente de $\bar{s}^\circ$ puede obtenerse entonces en la Tabla A-23. La temperatura reducida $(T_R)_{2s} = T_{2s}/T_c$, junto con $p_{R2} = 1{,}18$, nos permite calcular un valor para $(\bar{s}^* - \bar{s})/\bar{R}$ utilizando la Fig. A-5. El procedimiento continúa hasta obtener un valor acorde con el segundo miembro de la ecuación anterior. Utilizando este procedimiento, T_{2s} resulta ser muy próxima a 228 K.

Conocida la temperatura T_{2s}, el trabajo de la turbina para una expansión isoentrópica del nitrógeno entre el estado inicial y el final puede calcularse de

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_s = h_1 - h_{2s}$$

$$= \left\{\frac{1}{M}(\bar{h}_1^* - \bar{h}_{2s}^*) - \bar{R}T_c\left[\left(\frac{\bar{h}^* - \bar{h}}{\bar{R}T_c}\right)_1 - \left(\frac{\bar{h}^* - \bar{h}}{\bar{R}T_c}\right)_{2s}\right]\right\}$$

De la Tabla A-23, $\bar{h}_{2s}^* = 6654$ kJ/kmol. De la Fig. A-4 para $p_{R2} = 1{,}18$ y $(T_R)_{2s} = 228/126 = 1{,}81$

$$\left(\frac{\bar{h}^* - \bar{h}}{\bar{R}T_c}\right)_{2s} \approx 0{,}36$$

Los valores de los otros términos de la expresión para $(\dot{W}_{vc}/\dot{m})_s$ se obtienen en la solución del Ej. 11.8. Finalmente

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_s = \frac{1}{28}[8723 - 6654 - (8{,}314)(126)(0{,}5 - 0{,}36)] = 68{,}66\ \text{kJ/kg}$$

Con el valor obtenido para el trabajo en el Ejemplo 11.8 el rendimiento isoentrópico será

$$\eta_t = \frac{(\dot{W}_{vc}/\dot{m})}{(\dot{W}_{vc}/\dot{m})_s} = \frac{50{,}1}{68{,}66} = 0{,}73\,(73\%)$$

1 No se puede esperar una precisión extrema al tomar lecturas de una gráfica generalizada como la Fig. A-5, lo que influye en el resultado final calculado.

11.8 RELACIONES *p-v-T* PARA MEZCLAS DE GASES

Muchos sistemas de interés práctico contienen mezclas de dos o más componentes. Los principios de la Termodinámica introducidos hasta aquí son aplicables a sistemas que incorporan mezclas, pero para aplicarlos es necesario determinar las propiedades de las mezclas. Puesto que se puede formar una variedad ilimitada de mezclas a partir de un conjunto dado de componentes puros sin más que variar las cantidades relativas presentes, sólo se dispone de tablas, gráficas o ecuaciones que proporcionan las propiedades de mezclas especiales tales como el aire. Sin embargo, existen medios para determinar las propiedades de las mezclas. En esta sección se adaptan los métodos introducidos para establecer las relaciones *p-v-T* para componentes puros de modo que permitan hacer estimaciones válidas para las mezclas de gases. En la Sec. 11.9 se introducen algunos aspectos generales del cálculo de propiedades para sistemas multicomponentes. El caso de las mezclas de gases ideales se considera en el capítulo 12.

Para evaluar las propiedades de las mezclas es preciso conocer su composición. Esta puede describirse dando el *número de moles* de cada componente presente. El número total de moles, n, es la suma total del número de moles de cada uno de los componentes

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_j = \sum_{i=1}^{j} n_i \tag{11.93}$$

Las cantidades *relativas* de los componentes presentes pueden describirse en término de sus *fracciones molares*. La fracción molar y_i del componente i se define como

$$y_i = \frac{n_i}{n} \tag{11.94}$$

Dividiendo cada término de la Ec. 11.93 por el número total de moles y usando la Ec. 11.94

$$1 = \sum_{i=1}^{j} y_i \tag{11.95}$$

Es decir, la suma de las fracciones molares de todos los componentes presentes es igual a la unidad.

La mayor parte de las técnicas para calcular las propiedades de las mezclas tienen carácter empírico y no se deducen de los principios físicos fundamentales. La validez de cada técnica particular puede establecerse solamente comparando los valores calculados para las propiedades con los datos empíricos. La breve discusión que sigue sólo pretende mostrar cómo pueden extenderse algunos de los procedimientos para calcular las relaciones *p-v-T* de componentes puros a las mezclas de gases.

Ecuación de estado de una mezcla. Un modo de calcular la relación *p-v-T* para una mezcla de gases es aplicar a la mezcla una ecuación de estado similar a la introducida en la Sec. 11.1. Las constantes que aparecen en la ecuación seleccionada serán *los valores de la mezcla* determinados con las reglas empíricas de combinación desarrolladas para la ecuación. Por ejemplo, los valores de la mezcla para las constantes a y b correspondientes a las ecuaciones de Van der Waals y Redlich-Kwong se obtendrán usando relaciones de la forma

$$a = \left(\sum_{i=1}^{j} y_i a_i^{1/2} \right)^2, \qquad b = \left(\sum_{i=1}^{j} y_i b_i \right) \tag{11.96}$$

donde a_i y b_i son los valores de las constantes para el componente i e y_i es su fracción molar. También se han propuesto las reglas de combinación para obtener los valores de mezcla para las constantes de otras ecuaciones de estado.

La regla de Kay. El método del principio de los estados correspondientes para componentes simples puede extenderse a mezclas si se considera la mezcla como si fuera un componente simple puro cuyas propiedades críticas se calcularan mediante una de las diversas reglas para mezclas. Quizá la más simple de dichas reglas, pues sólo requiere la determinación de la temperatura crítica T_c y la presión crítica p_c promediadas para un mol de la mezcla, es la ***regla de Kay***

$$T_c = \sum_{i=1}^{j} y_i T_{c,i}, \qquad p_c = \sum_{i=1}^{j} y_i p_{c,i} \tag{11.97}$$

regla de Kay

donde $T_{c,i}$, $p_{c,i}$ e y_i son la temperatura crítica, la presión crítica y la fracción molar del componente i, respectivamente. Usando T_c y p_c, el factor de compresibilidad, Z, de la mezcla se obtiene del mismo modo que para un solo componente puro. La variable desconocida de entre la presión p, el volumen V, la temperatura T y el número total de moles n de la mezcla de gases puede obtenerse entonces resolviendo

$$Z = \frac{pV}{n\bar{R}T} \tag{11.98}$$

Los valores de la mezcla para T_c y p_c también pueden utilizarse como entrada para las gráficas de las discrepancias de entalpía y entropía generalizadas introducidas en la Sec. 11.7.

Regla de la presión aditiva. Otras formas de calcular las relaciones p-v-T para mezclas las proporcionan las reglas empíricas para mezclas, de las que pueden encontrarse varias muestras en la bibliografía técnica. Entre éstas están las reglas de la *presión aditiva* y del *volumen aditivo*. De acuerdo con la ***regla de la presión aditiva*** (regla de las presiones parciales), la presión de una mezcla de gases que ocupa el volumen V y la temperatura T, puede calcularse como la suma de las presiones ejercidas por los componentes individuales.

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots \Big]_{T,V} \tag{11.99a}$$

regla de la presión aditiva

donde las presiones p_1, p_2, etc. se calculan considerando que los respectivos componentes tienen el volumen y la temperatura de la mezcla. Estas presiones se determinan mediante datos de tablas o gráficos p-v-T o bien con una ecuación de estado adecuada.

Puede obtenerse también una expresión alternativa de la regla de las presiones aditivas en términos de factores de compresibilidad. Puesto que el componente i se considera que

está a la temperatura de la mezcla y que ocupa el mismo volumen que ella, el factor de compresibilidad Z_i para este componente es $Z_i = p_i V/n_i \bar{R} T$, de modo que la presión p_i es

$$p_i = \frac{Z_i n_i \bar{R} T}{V}$$

Análogamente, para la mezcla

$$p = \frac{Z n \bar{R} T}{V}$$

Sustituyendo estas expresiones en la Ec. 11.99a y simplificando se obtiene la siguiente relación entre el factor de compresibilidad de la mezcla, Z, y los de los componentes de la mezcla, Z_i

$$Z = \sum_{i=1}^{j} y_i Z_i \Big]_{T,V} \tag{11.99b}$$

Los factores de compresibilidad Z_i se determinan considerando que el componente i ocupa todo el volumen de la mezcla a la temperatura T.

Regla del volumen aditivo. La hipótesis contenida en la ***regla del volumen aditivo*** es que el volumen de una mezcla de gases a la temperatura T y a la presión p puede expresarse como la suma de los volúmenes ocupados por los componentes individuales

regla del volumen aditivo

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \ldots \Big]_{p,\,T} \tag{11.100a}$$

donde los volúmenes V_1, V_2, etc. se calculan considerando que los componentes respectivos están a la presión y temperatura de la mezcla. Estos volúmenes pueden determinarse a partir de datos de tablas o gráficos p-v-T o bien mediante una ecuación de estado apropiada.

Puede obtenerse una expresión alternativa para la regla del volumen aditivo en función de los factores de compresibilidad. Puesto que el componente i se considera a la presión y temperatura de la mezcla, el factor de compresibilidad Z_i para este componente es $Z_i = pV_i/n_i \bar{R} T$, de forma que el volumen V_i es

$$V_i = \frac{Z_i n_i \bar{R} T}{p}$$

Análogamente, para la mezcla

$$V = \frac{Z n \bar{R} T}{p}$$

Sustituyendo estas expresiones en la Ec. 11.100a y simplificando se obtiene

$$Z = \sum_{i=1}^{j} y_i Z_i \Big]_{p,T} \tag{11.100b}$$

Los factores de compresibilidad Z_i se determinan considerando que el componente i está a la temperatura T y a la presión p de la mezcla.

El siguiente ejemplo muestra alternativas para estimar la presión de una mezcla de gases.

Ejemplo 11.10

PROBLEMA DIVERSAS ALTERNATIVAS PARA ESTIMAR LA PRESIÓN DE UNA MEZCLA

Una mezcla formada por 0,18 kmol de metano (CH_4) y 0,274 kmol de butano (C_4H_{10}) ocupa un volumen de 0,241 m^3 a una temperatura de 238°C. El valor experimental para la presión es 68,9 bar. Calcúlese la presión, en bar, ejercida por la mezcla usando **(a)** la ecuación de estado del gas ideal, **(b)** la regla de Kay y la gráfica del factor generalizado de compresibilidad, **(c)** la ecuación de Van der Waals, **(d)** la regla de las presiones aditivas y la gráfica del factor generalizado de compresibilidad. Compárense los valores calculados con el valor experimental conocido.

SOLUCIÓN

Conocido: Una mezcla de dos hidrocarburos especificados con fracciones molares conocidas ocupa un volumen conocido a una temperatura dada.

Se debe hallar: La presión, en bar, usando cuatro métodos alternativos y su comparación con el valor experimental.

Datos conocidos y diagramas:

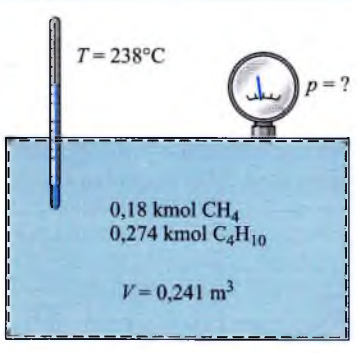


Figura E.11.0

Consideraciones e hipótesis: Como se muestra en la figura adjunta, el sistema considerado es la propia mezcla.

Análisis: El número total, n, de moles de la mezcla es

$$n = 0{,}18 + 0{,}274 = 0{,}454 \text{ kmol}$$

Así, las fracciones molares del metano y butano son, respectivamente

$$y_1 = 0{,}396 \quad \text{e} \quad y_2 = 0{,}604$$

El volumen específico de la mezcla en base molar es

$$\bar{v} = \frac{0{,}241 \text{ m}^3}{(0{,}18 + 0{,}274) \text{ kmol}} = 0{,}531 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

(a) Sustituyendo valores en la ecuación de estado del gas ideal

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}} = \frac{(8314 \text{ N} \cdot \text{m/kmol} \cdot \text{K})(511 \text{ K})}{(0{,}531 \text{ m}^3\text{/kmol})} \left| \frac{1 \text{ bar}}{10^5 \text{ N/m}^2} \right| = 80{,}01 \text{ bar}$$

(b) Para aplicar la regla de Kay se precisa conocer la temperatura y presión críticas para cada componente. De la Tabla A-1 para el metano

$$T_{c1} = 191 \text{ K}, \quad p_{c1} = 46{,}4 \text{ bar}$$

y para el butano

$$T_{c2} = 425 \text{ K}, \quad p_{c2} = 38{,}0 \text{ bar}$$

Así, con las Ecs. 11.97

$$T_c = y_1 T_{c1} + y_2 T_{c2} = (0{,}396)(191) + (0{,}604)(425) = 332{,}3 \text{ K}$$

$$p_c = y_1 p_{c1} + y_2 p_{c2} = (0{,}396)(46{,}4) + (0{,}604)(38{,}0) = 41{,}33 \text{ bar}$$

Tratando la mezcla como un componente puro que tenga los valores anteriores para la presión y temperatura críticas, pueden determinarse para la mezcla las siguientes propiedades reducidas

$$T_R = \frac{T}{T_c} = \frac{511}{332{,}3} = 1{,}54$$

$$v'_R = \frac{\bar{v} p_c}{\bar{R} T_c} = \frac{(0{,}531)(41{,}33)|10^5|}{(8314)(332{,}3)} = 0{,}794$$

Volviendo a la figura A-2, $Z \approx 0{,}88$. La presión de la mezcla se calcula entonces mediante

$$p = \frac{ZnRT}{V} = Z\frac{\bar{R}T}{\bar{v}} = 0{,}88\,\frac{(8314)(511)}{(0{,}531)|10^5|} = 70{,}4 \text{ bar}$$

(c) Los valores de la mezcla para las constantes de Van der Waals pueden obtenerse utilizando las Ecs. 11.96. Esto exige conocer los valores de las constantes de Van der Waals para cada uno de los dos componentes de la mezcla. La Tabla A-24 da los siguientes valores para el metano:

$$a_1 = 2{,}293 \text{ bar}\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^2, \qquad b_1 = 0{,}0428\,\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

Análogamente, de la Tabla A-24 para el butano

$$a_2 = 13{,}86 \text{ bar}\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^2, \qquad b_2 = 0{,}1162\,\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

Entonces, la primera de las Ecs. 11.96 da, para la constante a, el valor

$$a = (y_1 a_1^{1/2} + y_2 a_2^{1/2})^2 = [0{,}396\,(2{,}293)^{1/2} + 0{,}604\,(13{,}86)^{1/2}]^2$$

$$= 8{,}113 \text{ bar}\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^2$$

Sustituyendo en la segunda de las Ecs. 11.96 se obtiene el valor de la constante b para la mezcla

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 = (0{,}396)(0{,}0428) + (0{,}604)\,(0{,}1162)$$

$$= 0{,}087\,\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

Sustituyendo los valores de la mezcla para a y b en la ecuación de Van der Waals, junto con los datos conocidos

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2} = \frac{(8314 \text{ N}\cdot\text{m/kmol}\cdot\text{K})(511 \text{ K})}{(0{,}531 - 0{,}087)(\text{m}^3/\text{kmol})}\left|\frac{1 \text{ bar}}{10^5 \text{ N/m}^2}\right| - \frac{8{,}113 \text{ bar}\,(\text{m}^3/\text{kmol})^2}{(0{,}531 \text{ m}^3/\text{kmol})^2}$$

$$= 66{,}91 \text{ bar}$$

(d) Para aplicar la regla de la presión aditiva con la gráfica del factor generalizado de compresibilidad, es necesario determinar dicho factor para cada componente con la consideración de que ocupa el volumen total a la temperatura de la mezcla. Con esta consideración, se obtienen las siguientes propiedades reducidas para el metano:

$$T_{R1} = \frac{T}{T_{c1}} = \frac{511}{191} = 2{,}69$$

$$v'_{R1} = \frac{\bar{v}_1 p_{c1}}{\bar{R} T_{c1}} = \frac{(0{,}241\ \text{m}^3/0{,}18\ \text{kmol})(46{,}4\ \text{bar})}{(8314\ \text{N}\cdot\text{m/kmol}\cdot\text{K})(191\ \text{K})} \left| \frac{10^5\ \text{N/m}^2}{1\ \text{bar}} \right| = 3{,}91$$

Con estas propiedades reducidas, la Fig. A-2 da $Z_1 \approx 1{,}0$.

De modo similar, para el butano

$$T_{R2} = \frac{T}{T_{c2}} = \frac{511}{425} = 1{,}2$$

$$v'_{R2} = \frac{\bar{v}_2 p_{c2}}{\bar{R} T_{c2}} = \frac{(0{,}88)(38)\,|10^5|}{(8314)(425)} = 0{,}95$$

De la Fig. A-2, $Z_2 \approx 0{,}8$.

El factor de compresibilidad, determinado para la mezcla a partir de la Ec. 11.99b, es

$$Z = y_1 Z_1 + y_2 Z_2 = (0{,}396)\ (1{,}0) + (0{,}604)\ (0{,}8) = 0{,}88$$

De acuerdo con esto, el valor para la presión determinado como en el apartado (b) utilizando la regla de Kay, resulta: $p = 70{,}4$ bar.

En este caso particular, la ecuación de estado del gas ideal da un valor para la presión que excede del valor experimental en un 16% aproximadamente. La regla de Kay y la regla de las presiones aditivas dan un valor de la presión del orden de un 3% más alto que el valor experimental. La ecuación de Van der Waals con los valores de la mezcla para las constantes da un valor de la presión alrededor de un 3% menor que el valor experimental.

11.9 ESTUDIO DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES[1]

En la sección precedente se han considerado diversos métodos para calcular la relación p-v-T de las mezclas de gases por extensión de los métodos desarrollados para componentes puros. La presente sección se dedica al desarrollo de algunos aspectos generales de las propiedades de los sistemas con dos o más componentes. Se pone énfasis principalmente en el caso de las *mezclas de gases*, pero los métodos desarrollados también se aplican a las *disoluciones*. El término ***disolución*** se utiliza a veces en lugar del de mezcla cuando se consideran líquidos y sólidos. Esta discusión se limita a mezclas o disoluciones no reactivas en una única fase. Los efectos de las reacciones químicas y del equilibrio entre diferentes fases se considerarán en los Caps. 13 y 14.

disolución

Para describir los sistemas multicomponentes debemos incluir la composición en nuestras relaciones termodinámicas. Esto lleva a la definición y al desarrollo de algunos nuevos conceptos, entre los que se incluyen *la propiedad molar parcial, el potencial químico* y *la fugacidad.*

[1] Esta sección se puede posponer hasta que se hayan estudiado las Secs. 12.1-12.4.

11.9.1 PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

En este apartado introducimos el concepto de propiedad *molar parcial* e ilustramos su uso. Este concepto juega un papel importante en sucesivas discusiones de sistemas multicomponentes.

Definición de la propiedades molares parciales. Cualquier propiedad extensiva termodinámica, X, de un sistema monofásico formado por un solo componente, es una función de dos propiedades intensivas independientes y del tamaño del sistema. Seleccionando la temperatura y la presión como propiedades independientes y el número de moles n como la medida del tamaño, tenemos $X = X(T, p, n)$. Para un sistema *multicomponente* con una única fase, la propiedad extensiva X debe ser una función de la temperatura, la presión y el número de moles de cada componente presente, $X = X(T, p, n_1, n_2 \ldots n_j)$.

Si cada número de moles se incrementa por un factor α, el tamaño del sistema aumenta por el mismo factor y lo mismo sucede con la propiedad extensiva X. Es decir

$$\alpha X\,(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_j) = X(T, p, \alpha n_1, \alpha n_2, \ldots, \alpha n_j)$$

Diferenciando con respecto a α, manteniendo constantes la temperatura, la presión y el número de moles y utilizando la regla de la cadena en el segundo miembro, se obtiene

$$X = \frac{\partial X}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial X}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + \ldots + \frac{\partial X}{\partial(\alpha n_j)} n_j$$

Esta ecuación es válida para todos los valores de α. En particular, es válida para $\alpha = 1$. Tomando $\alpha = 1$

$$X = \sum_{i=1}^{j} n_i \left.\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_l} \tag{11.101}$$

donde el subíndice n_l indica que todas las n excepto n_i se consideran constantes en la diferenciación.

La ***propiedad molar parcial*** $\bar{X}_i$ es, por definición,

propiedad molar parcial

$$\bar{X}_i = \left.\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_l} \tag{11.102}$$

La propiedad molar parcial $\bar{X}_i$ es una propiedad de la mezcla y no sólo una propiedad del componente i, pues $\bar{X}_i$ depende en general de la temperatura, la presión y la composición de la mezcla: $\bar{X}_i\,(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_j)$. Las propiedades molares parciales son propiedades intensivas de la mezcla.

Introduciendo la Ec. 11.102, la Ec. 11.101 resulta

$$X = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{X}_i \tag{11.103}$$

Esta ecuación muestra que la propiedad extensiva X puede expresarse como la suma ponderada de las propiedades molares parciales $\bar{X}_i$.

Seleccionando la propiedad extensiva X en la Ec. 11.103 de modo que sea el volumen, la energía interna, la entalpía o la entropía, se obtiene, respectivamente

$$V = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{V}_i, \qquad U = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{U}_i, \qquad H = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{H}_i, \qquad S = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{S}_i \tag{11.104}$$

donde $\bar{V}_i$, $\bar{U}_i$, $\bar{H}_i$, $\bar{S}_i$ representan el volumen, la energía interna, la entalpía y la entropía molares parciales. Expresiones similares pueden obtenerse para la función de Gibbs, G, y la función de Helmholtz, Ψ. Del mismo modo, las relaciones entre estas propiedades extensivas: $H = U + pV$, $G = H - TS$, $\Psi = U - TS$ pueden diferenciarse con respecto a n_i manteniendo constantes la temperatura, la presión y las restantes n para obtener las correspondientes relaciones entre las propiedades molares parciales: $\bar{H}_i = \bar{U}_i + p\bar{V}_i$, $\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$, $\bar{\Psi}_i = \bar{U}_i - T\bar{S}_i$, donde $\bar{G}_i$ y $\bar{\Psi}_i$ son la función de Gibbs y la función de Helmholtz molares parciales, respectivamente. Más adelante, en esta misma sección, se obtendrán otras relaciones que también incluyen propiedades molares parciales.

Cálculo de las propiedades molares parciales. Las propiedades molares parciales pueden calcularse por distintos métodos, incluidos los siguientes:

- Si la propiedad X se puede medir, $\bar{X}_i$ puede obtenerse mediante la extrapolación de una gráfica que dé $(\Delta X/\Delta n_i)_{T,\,p,\,n_l}$ frente a Δn_i. Es decir

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_l} = \lim \left(\frac{\Delta X}{\Delta n_i}\right)_{T,p,n_l}$$

- Si se conoce una expresión para X en función de sus variables independientes, puede calcularse $\bar{X}_i$ mediante diferenciación. La derivada se puede determinar de modo analítico si la función está expresada en forma analítica o puede calcularse numéricamente si la función está en forma tabulada.

- También puede utilizarse un procedimiento gráfico simple conocido como el ***método de la intersección,*** cuando se tienen datos adecuados, para calcular las propiedades molares parciales. En principio, el método puede aplicarse a cualquier propiedad extensiva. Para ilustrar este método consideraremos el volumen de un sistema que consta de dos componentes, A y B. Para este sistema la Ec. 11.103 toma la forma

método de la intersección

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

donde $\bar{V}_A$ y $\bar{V}_B$ son los volúmenes molares parciales de A y B, respectivamente. Dividiendo por el número de moles n de la mezcla

$$\frac{V}{n} = y_A \bar{V}_A + y_B \bar{V}_B$$

donde y_A e y_B representan las fracciones molares de A y B, respectivamente. Puesto que $y_A + y_B = 1$, lo anterior resulta

$$\frac{V}{n} = (1 - y_B)\bar{V}_A + y_B \bar{V}_B = \bar{V}_A + y_B(\bar{V}_B - \bar{V}_A)$$

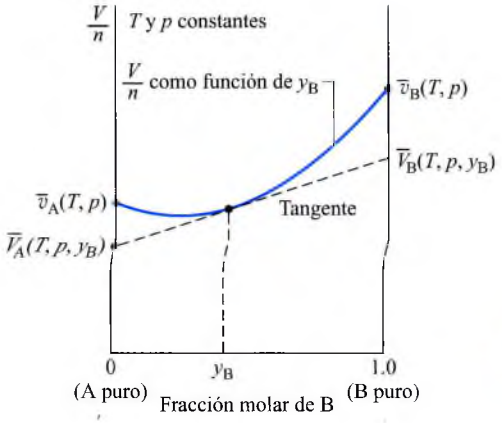


Figura 11.5 Ilustración del cálculo de los volúmenes molares parciales por el método de la intersección.

Esta ecuación proporciona la base para el método de la intersección. Para ilustrarlo utilizaremos la Fig. 11.5, en la que se representa V/n como una función de y_B a T y p constantes. En esta figura, se representa una tangente a la curva para un valor específico de y_B. Cuando se extrapola, la línea tangente corta al eje vertical izquierdo en $\bar{V}_A$ y al eje derecho en $\bar{V}_B$. Estos valores para los volúmenes molares parciales corresponden a las especificaciones particulares de T, p e y_B. A presión y temperatura fijas, $\bar{V}_A$ y $\bar{V}_B$ varían con y_B y no son iguales a los volúmenes específicos molares de A *puro* y B *puro* representados en la figura como $\bar{v}_A$ y $\bar{v}_B$, respectivamente. Los valores de $\bar{v}_A$ y $\bar{v}_B$ quedan fijados por la temperatura y la presión exclusivamente.

Variación de las propiedades extensivas en el proceso de mezcla. Concluiremos la presente discusión calculando la variación de volumen para un proceso de mezcla de componentes puros que están a la misma presión y temperatura. Más adelante, en esta misma sección, se recoge una aplicación de este resultado. El volumen total de los componentes puros, antes de la mezcla, es

$$V_{\text{componentes}} = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{v}_i$$

donde $\bar{v}_i$ es el volumen específico molar del componente puro i. El volumen de la mezcla es

$$V_{\text{mezcla}} = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{V}_i$$

donde $\bar{V}_i$ es el volumen molar parcial del componente i en la mezcla. La variación de volumen para el proceso de mezcla es

$$\Delta V_{\text{mezcla}} = V_{\text{mezcla}} - V_{\text{componentes}} = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{V}_i - \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{v}_i$$

o

$$\Delta V_{\text{mezcla}} = \sum_{i=1}^{j} n_i (\bar{V}_i - \bar{v}_i) \qquad (11.105)$$

Resultados similares pueden obtenerse para otras propiedades extensivas. Por ejemplo,

$$\Delta U_{\text{mezcla}} = \sum_{i=1}^{j} n_i (\bar{U}_i - \bar{u}_i)$$

$$\Delta H_{\text{mezcla}} = \sum_{i=1}^{j} n_i (\bar{H}_i - \bar{h}_i) \qquad (11.106)$$

$$\Delta S_{\text{mezcla}} = \sum_{i=1}^{j} n_i (\bar{S}_i - \bar{s}_i)$$

En las Ecs. 11.106, $\bar{u}_i$, $\bar{h}_i$ y $\bar{s}_i$ representan la energía interna, entalpía y entropía molares del componente puro *i*. Los símbolos $\bar{U}_i, \bar{H}_i$, $\bar{H}_i$ y $\bar{S}_i$ representan las propiedades molares parciales respectivas.

11.9.2 EL POTENCIAL QUÍMICO

De las propiedades molares parciales, la función de Gibbs molar parcial es particularmente útil a la hora de describir el comportamiento de mezclas y disoluciones. Esta magnitud juega un papel central en los criterios de equilibrio químico y de fases (Cap. 14). Debido a su importancia para el estudio de sistemas multicomponentes, la función de Gibbs molar parcial del componente *i*, recibe un nombre y símbolo especiales. Se la denomina ***potencial químico*** del componente *i*, y se representa por μ_i

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \qquad (11.107)$$

potencial químico

Como la temperatura y la presión, el potencial químico μ_i es también una propiedad *intensiva*.

Aplicando la Ec. 11.103, junto con la Ec. 11.107, puede escribirse la siguiente expresión

$$G = \sum_{i=1}^{j} n_i \mu_i \qquad (11.108)$$

A partir de la Ec. 11.108 y utilizando las definiciones $H = U + pV$, $G = H - TS$ y $\Psi = U - TS$ pueden obtenerse expresiones para la energía interna, la entalpía y la función de Helmholtz. Dichas expresiones son

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^{j} n_i \mu_i$$

$$H = TS + \sum_{i=1}^{j} n_i \mu_i \qquad (11.109)$$

$$\Psi = -pV + \sum_{i=1}^{j} n_i \mu_i$$

Asimismo pueden obtenerse otras relaciones útiles. Construyendo la diferencial de $G(T, p, n_1, n_2 \ldots n_j)$

$$dG = \frac{\partial G}{\partial p}\Big)_{T,n} dp + \frac{\partial G}{\partial T}\Big)_{p,n} dT + \sum_{i=1}^{j} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_l} dn_i \tag{11.110}$$

Los subíndices n en los dos primeros términos indican que todas las n se mantienen fijas en la diferenciación. Puesto que esto implica una composición fija, se deduce de las Ecs. 11.30 y 11.31 que

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} \qquad \text{y} \qquad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \tag{11.111}$$

Con las Ecs. 11.107 y 11.111, la Ec. 11.110 se transforma en

$$dG = V dp - S\,dT + \sum_{i=1}^{j} \mu_i\, dn_i \tag{11.112}$$

que es la equivalente a la Ec. 11.23, para un sistema multicomponente.

Puede obtenerse otra expresión para dG construyendo la diferencial de la Ec. 11.108. Es decir,

$$dG = \sum_{i=1}^{j} n_i\, d\mu_i + \sum_{i=1}^{j} \mu_i\, dn_i$$

Combinando esta ecuación con la Ec. 11.112 se obtiene la ***ecuación de Gibbs-Duhem***

ecuación de Gibbs-Duhem

$$\sum_{i=1}^{j} n_i\, d\mu_i = V dp - S\,dT \tag{11.113}$$

11.9.3 FUNCIONES TERMODINÁMICAS FUNDAMENTALES PARA SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Una *función termodinámica fundamental* proporciona una descripción completa del estado termodinámico de un sistema. En principio, todas las propiedades de interés pueden determinarse a partir de tal función por diferenciación y/o combinación. Revisando los desarrollos de la Sec. 11.9.2 vemos que una función $G(T, p, n_1, n_2, \ldots n_j)$ es una función termodinámica fundamental para un sistema multicomponente.

Funciones de la forma $U(S, V, n_1, n_2, \ldots n_j)$, $H(S, p, n_1, n_2, \ldots n_j)$ y $\Psi(T, V, n_1, n_2, \ldots n_j)$ también pueden ser utilizadas como funciones termodinámicas fundamentales para sistemas multicomponentes. Para demostrar esto, primero construiremos la diferencial de cada una de las Ecs. 11.109 y utilizaremos la ecuación de Gibbs-Duhem, Ec. 11.113, para ordenar las expresiones resultantes de modo que se obtenga

$$dU = T\,dS - p\,dV + \sum_{i=1}^{j} \mu_i\, dn_i \tag{11.114a}$$

$$dH = T\,dS - V\,dp + \sum_{i=1}^{j} \mu_i\,dn_i \tag{11.114b}$$

$$d\Psi = -p\,dV - S\,dT + \sum_{i=1}^{j} \mu_i\,dn_i \tag{11.114c}$$

Para sistemas multicomponentes, éstas son las correspondientes a las Ecs. 11.18, 11.19 y 11.22, respectivamente.

La diferencial de $U(S, V, n_1, n_2, \ldots n_j)$ es

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \sum_{i=1}^{j} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_l} dn_i$$

Comparando esta expresión término a término con la Ec. 11.114a, tenemos

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_l} \tag{11.115a}$$

Es decir, la temperatura, la presión y los potenciales químicos pueden obtenerse por diferenciación de $U(S, V, n_1, n_2, \ldots n_j)$. Las dos primeras de las Ecs. 11.115a son las correspondientes a las Ecs. 11.24 y 11.25.

Un procedimiento similar con una función de la forma $H(S, p, n_1, n_2, \ldots n_j)$ junto con la Ec. 11.114b, da

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_l} \tag{11.115b}$$

donde las dos primeras son las correspondientes a las Ecs. 11.26 y 11.27. Finalmente, con $\Psi(S, V, n_1, n_2, \ldots n_j)$ y la Ec. 11.114c se obtiene

$$-p = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_{T,n}, \quad -S = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V,n}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_l} \tag{11.115c}$$

Las dos primeras son las correspondientes a las Ecs. 11.28 y 11.29. A partir de cualquier función fundamental pueden obtenerse, por combinación, el resto de propiedades extensivas utilizando las definiciones $H = U + pV$, $G = H - TS$, $\Psi = U - TS$.

La anterior discusión sobre funciones termodinámicas fundamentales ha conducido a varias relaciones de propiedades para sistemas multicomponentes que corresponden a relaciones obtenidas previamente. Además, pueden deducirse expresiones equivalentes a las relaciones de Maxwell igualando las derivadas parciales segundas mixtas. Por ejemplo, los dos primeros términos del segundo miembro de la Ec. 11.112 dan

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} \tag{11.116}$$

que se corresponde con la Ec. 11.35. De modo similar pueden obtenerse numerosas relaciones que incluyan los potenciales químicos sin más que igualar las derivadas parciales segundas mixtas. Un ejemplo importante de la Ec. 11.112 es

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_l}$$

Identificando el segundo miembro de esta ecuación como el volumen molar parcial, tenemos

$$\left.\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \bar{V}_i \tag{11.117}$$

Esta relación se aplicará posteriormente en esta sección.

La presente discusión finaliza con el listado de cuatro expresiones diferentes, deducidas antes para el potencial químico en función de otras propiedades. Siguiendo el orden de obtención son

$$\mu_i = \left.\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_l} = \left.\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_l} = \left.\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_l} = \left.\frac{\partial \Psi}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_l} \tag{11.118}$$

Sin embargo, sólo la primera de estas derivadas parciales es una propiedad molar parcial, ya que el término *molar parcial* se aplica sólo a derivadas parciales en las que las variables independientes son la temperatura, la presión y el número de moles de cada componente presente.

11.9.4 FUGACIDAD

El potencial químico juega un papel importante en la descripción de sistemas multicomponentes. En determinadas circunstancias, sin embargo, es más conveniente trabajar en términos de una propiedad relacionada con él, la fugacidad. La fugacidad se introduce en el siguiente análisis.

SISTEMAS MONOCOMPONENTES

Empecemos tomando el caso de un sistema que consiste en un único componente. Para este caso, la Ec. 11.108 se reduce a

$$G = n\mu \qquad \text{o} \qquad \mu = \frac{G}{n} = \bar{g}$$

Es decir, para un componente puro, el potencial químico es igual a la función de Gibbs por mol. Con esta ecuación, la Ec. 11.30 escrita en base molar resulta

$$\left.\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \bar{v} \tag{11.119}$$

Para el caso especial de un gas ideal, $\bar{v} = \bar{R}T/p$ y la Ec. 11.119 toma la forma

$$\left.\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{R}T}{p}$$

donde el asterisco indica gas ideal. Integrando a temperatura constante

$$\mu^* = \bar{R}T \ln p + C(T) \tag{11.120}$$

donde $C(T)$ es una función de integración. Puesto que la presión p puede tomar valores desde cero a más infinito, el término $\ln p$ de esta expresión, y por tanto el potencial químico, presentan un intervalo de valores incómodo desde menos infinito a más infinito. La Ec. 11.120 también muestra que el potencial químico sólo se puede calcular con relación a una constante arbitraria.

Obtención de la fugacidad. Por todas estas consideraciones, es conveniente para muchos tipos de análisis termodinámicos utilizar la fugacidad en lugar del potencial químico, ya que es una función bien definida que puede ser evaluada de modo más conveniente. Introducimos la ***fugacidad*** f mediante la expresión

fugacidad

$$\mu = \bar{R}T \ln f + C(T) \tag{11.121}$$

Comparando la Ec. 11.121 con la Ec. 11.120 se puede ver que la fugacidad juega el mismo papel en un caso general que el que juega la presión en el caso del gas ideal. La fugacidad tiene las mismas unidades que la presión.

Sustituyendo la Ec. 11.121 en la Ec. 11.119 se obtiene

$$\bar{R}T\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \bar{v} \tag{11.122}$$

Integrando la Ec. 11.122 y manteniendo constante la temperatura se puede determinar la fugacidad salvo un término constante. Sin embargo, puesto que el comportamiento de gas ideal es el que se tiene cuando la presión tiende a cero, el término constante puede fijarse exigiendo que la fugacidad de un componente puro sea igual a la presión en el límite de presión cero. Es decir,

$$\lim_{p \to 0} \frac{f}{p} = 1 \tag{11.123}$$

Las Ecs. 11.122 y 11.123 *determinan completamente* la función fugacidad.

Cálculo de la fugacidad. Consideraremos a continuación cómo puede calcularse la fugacidad. La Ec. 11.122, con $Z = p\bar{v}/\bar{R}T$, se transforma en

$$\bar{R}T\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{R}TZ}{p}$$

o bien

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{Z}{p}$$

Sustrayendo $1/p$ de ambos miembros de la expresión e integrando desde la presión p' hasta la presión p a temperatura T,

$$[\ln f - \ln p]_{p'}^{p} = \int_{p'}^{p} (Z - 1)\, d \ln p$$

o bien

$$\left[\ln \frac{f}{p}\right]_{p'} = \int_{p'}^{p} (Z-1)\, d\ln p$$

Tomando el límite cuando p' tiende a cero y aplicando al Ec. 11.123 se obtiene

$$\ln \frac{f}{p} = \int_{0}^{p} (Z-1)\, d\ln p$$

Cuando se expresa en términos de *la presión reducida*, $p_R = p/p_c$, la ecuación anterior es

$$\ln \frac{f}{p} = \int_{0}^{p_R} (Z-1)\, d\ln p_R \qquad (11.124)$$

Puesto que el factor de compresibilidad Z depende de la temperatura reducida T_R y de la presión reducida p_R, se deduce que el segundo miembro de la Ec. 11.124 depende sólo de estas propiedades. Según esto, la cantidad ln f/p es función sólo de estas dos propiedades reducidas. Si se utiliza una ecuación generalizada de estado que dé Z como función de T_R y p_R, puede calcularse fácilmente ln f/p con un ordenador. También se encuentran en la bibliografía valores tabulados, o bien puede emplearse la representación gráfica generalizada presentada en la Fig. A-6.

Por ejemplo... para mostrar el uso de la Fig. A-6, considérense dos estados de vapor de agua a la misma temperatura, 400°C. En el estado 1 la presión es 200 bar, y en el estado 2, 240 bar. La variación del potencial químico entre dichos estados se puede calcular utilizando la Ec. 11.121, según

$$\mu_2 - \mu_1 = \bar{R}T \ln \frac{f_2}{f_1} = \bar{R}T \ln \left(\frac{f_2}{p_2}\frac{p_2}{p_1}\frac{p_1}{f_1}\right)$$

Utilizando la temperatura y la presión críticas del agua dadas en la Tabla A-1, se tiene en el estado 1 $p_{R1} = 0{,}91$, $T_{R1} = 1{,}04$, y en el estado 2 $p_{R2} = 1{,}09$, $T_{R2} = 1{,}04$. Revisando la Fig. A-6, $f_1/p_1 = 0{,}755$ y $f_2/p_2 = 0{,}7$. Sustituyendo los valores en la ecuación anterior

$$\mu_2 - \mu_1 = (8{,}314)\,(673{,}15) \ln \left[\frac{0{,}7}{0{,}755}\left(\frac{240}{200}\right)\right] = 597 \text{ kJ/kmol}$$

Para un componente puro, el potencial químico equivale a la función de Gibbs por mol, Puesto que la temperatura es la misma en los estados 1 y 2, la variación del potencial químico puede expresarse como $\mu_2 - \mu_1 = \bar{h}_2 - \bar{h}_1 - T(\bar{s}_2 - \bar{s}_1)$. Utilizando los datos de las tablas de vapor, el valor obtenido con esta expresión es 597 kJ/kmol, que es el mismo que el determinado a partir de la gráfica generalizada del coeficiente de fugacidad. ▲

SISTEMAS MULTICOMPONENTES

La fugacidad de un componente i en una mezcla se puede definir por un procedimiento paralelo al dado para un componente puro. Para éste, el desarrollo se inicia con la Ec. 11.119, y la fugacidad se introduce mediante la Ec. 11.121. Ambas son entonces empleadas para

escribir el par de ecuaciones, Ecs. 11.122 y 11.123, que permiten calcular la fugacidad. Para una mezcla, la deducción se inicia con la Ec. 11.117, equivalente a la Ec. 11.119, y la fugacidad $\bar{f}_i$ del componente i se introduce mediante

$$\mu_i = \bar{R}T \ln \bar{f}_i + C_i(T) \tag{11.125}$$

que se corresponde con la Ec. 11.121. El par de ecuaciones que permiten calcular la ***fugacidad de un componente de la mezcla*** $\bar{f}_i$, son

fugacidad de un componente de la mezcla

$$\bar{R}T\left(\frac{\partial \ln \bar{f}_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \bar{V}_i \tag{11.126a}$$

$$\lim_{p \to 0}\left(\frac{\bar{f}_i}{y_i p}\right) = 1 \tag{11.126b}$$

El símbolo $\bar{f}_i$ representa la fugacidad del componente i en la *mezcla* y en lo que sigue debería distinguirse cuidadosamente de f_i, que representa la fugacidad del *componente puro.*

Discusión. En relación con la Ec. 11.126b, nótese que el valor de la fugacidad $\bar{f}_i$ en el límite de gas ideal no es igual a la presión p, como sucedía en el caso de un único componente, sino que es igual a la cantidad $y_i p$. Para ver que ésta es la cantidad adecuada en el límite, considérese un sistema formado por una mezcla de gases que ocupa un volumen V a la presión p y a la temperatura T. Si el conjunto de la mezcla se comporta como un gas ideal, podemos escribir

$$p = \frac{n\bar{R}T}{V} \tag{11.127}$$

donde n es el número total de moles de la mezcla. Recordando de la Sec. 3.5 que un gas ideal puede considerarse como formado por moléculas que ejercen fuerzas despreciables sobre cualquier otra y cuyo volumen es despreciable en relación con el volumen total, podemos considerar que cada componente i se comporta como si fuese un gas ideal que ocupara él solo el volumen V a la temperatura T. Así, la presión ejercida por el componente i no sería la presión p de la mezcla sino la presión p_i dada por

$$p_i = \frac{n_i \bar{R}T}{V} \tag{11.128}$$

donde n_i es el número de moles del componente i. Dividiendo la Ec. 11.128 por la Ec. 11.127,

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i \bar{R}T/V}{n\bar{R}T/V} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

Y reordenando

$$p_i = y_i p \tag{11.129}$$

Por tanto, el producto $y_i p$ que aparece en la Ec. 11.126b corresponde a la presión p_i.

Sumando ambos miembros de la Ec. 11.129, para todos los componentes, se obtiene

$$\sum_{i=1}^{j} p_i = \sum_{i=1}^{j} y_i\, p = p \sum_{i=1}^{j} y_i$$

O, puesto que la suma de las fracciones molares es igual a uno,

$$p = \sum_{i=1}^{j} p_i \tag{11.130}$$

Es decir, la Ec. 11.130 establece que la suma de las presiones p_i es igual a la presión de la mezcla. Esto da lugar a la designación de p_i como *presión parcial.* Con este análisis, podemos ver ahora que la Ec. 11.126b requiere que la fugacidad del componente i se aproxime a la presión parcial del componente i cuando la presión p tiende a cero. Comparando las Ecs. 11.130 y 11.99a podemos ver también que la *regla de la presión aditiva* es exacta para mezclas de gases ideales. Este caso especial se considerará más adelante en la Sec. 12.2 con el nombre de *modelo de Dalton.*

Cálculo de la fugacidad de una mezcla. Consideremos ahora cómo puede expresarse la fugacidad del componente i en una mezcla en función de cantidades que puedan ser calculadas. Para un componente puro i la Ec. 11.122 da

$$\bar{R}T\left(\frac{\partial \ln \bar{f}_i}{\partial p}\right)_T = \bar{v}_i \tag{11.131}$$

donde $\bar{v}_i$ es el volumen específico molar del componente puro i. Sustrayendo la Ec. 11.131 de la Ec. 11.126a

$$\bar{R}T\left[\frac{\partial \ln (\bar{f}_i/f_i)}{\partial p}\right]_{T,n} = \bar{V}_i - \bar{v}_i \tag{11.132}$$

Integrando desde la presión p' a la presión p, a temperatura constante y composición de la mezcla también constante

$$\bar{R}T\left[\ln\left(\frac{\bar{f}_i}{\bar{f}_i}\right)\right]_{p'}^{p} = \int_{p'}^{p} (\bar{V}_i - \bar{v}_i)d$$

En el límite, cuando p' tiende a cero, esta expresión se transforma en

$$\bar{R}T\left[\ln\left(\frac{\bar{f}_i}{\bar{f}_i}\right) - \lim_{p' \to 0} \ln\left(\frac{\bar{f}_i}{\bar{f}_i}\right)\right] = \int_0^p (\bar{V}_i - \bar{v}_i)\, dp$$

Puesto que $f_i \to p'$ y $\bar{f}_i \to y_i p'$ cuando la presión p' tiende a cero,

$$\lim_{p' \to 0} \ln\left(\frac{\bar{f}_i}{\bar{f}_i}\right) \to \ln\left(\frac{y_i p'}{p'}\right) = \ln y_i$$

Por tanto, podemos escribir

$$\bar{R}T\left[\ln\left(\frac{\bar{f}_i}{f_i}\right) - \ln y_i\right] = \int_0^p (\bar{V}_i - \bar{v}_i)\, dp$$

o bien

$$\bar{R}T \ln\left(\frac{\bar{f}_i}{y_i f_i}\right) = \int_0^p (\bar{V}_i - \bar{v}_i)\, dp \qquad (11.133)$$

en la que $\bar{f}_i$ es la fugacidad del componente i a la presión p en una mezcla con composición y temperatura dadas, y f_i es la fugacidad del componente puro i a la misma temperatura y presión. La Ec. 11.133 expresa la relación entre $\bar{f}_i$ y f_i en función de la diferencia entre $\bar{V}_i$ y $\bar{v}_i$, que es una cantidad que se puede medir.

11.9.5 DISOLUCIÓN IDEAL

El trabajo de evaluar las fugacidades de los componentes de una mezcla se simplifica considerablemente cuando la mezcla puede modelarse como una *disolución ideal.* Una ***disolución ideal*** es una mezcla que cumple

disolución ideal

$$\bar{f}_i = y_i f_i \qquad \text{(disolución ideal)} \qquad (11.134)$$

La Ec. 11.134, conocida como la ***regla de Lewis-Randall***, establece que la fugacidad de cada componente en una disolución ideal es igual al producto de su fracción molar y la fugacidad del componente puro a la misma temperatura, presión y estado de agregación (gas, líquido o sólido) que la mezcla. Muchas mezclas gaseosas con presiones bajas pueden modelarse de forma adecuada mediante la regla de Lewis-Randall. Las mezclas de gases ideales consideradas en el Cap. 12 son un tipo importante de tales mezclas. Algunas disoluciones líquidas pueden también modelarse con la regla de Lewis-Randall.

regla de Lewis-Randall

Como consecuencia de la definición de disolución ideal, tales mezclas presentan las siguientes características:

- Introduciendo la Ec. 11.134 en la Ec. 11.132, el primer miembro se anula, resultando $\bar{V}_i - \bar{v}_i = 0$, o bien

$$\bar{V}_i = \bar{v}_i \qquad (11.135)$$

Así, el volumen molar parcial de cada componente en una disolución ideal es igual al volumen específico molar del componente puro correspondiente, a la misma temperatura y presión. Cuando la Ec. 11.135 se lleva a la Ec. 11.105, puede concluirse que cuando se mezclan componentes puros para formar una disolución ideal, el volumen no varía.

Con la Ec. 111.35, el volumen de una solución ideal es

$$V = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{V}_i = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{v}_i = \sum_{i=1}^{j} V_i \qquad \text{(disolución ideal)} \qquad (11.136)$$

donde V_i es el volumen que ocuparía el componente puro i estando a la misma temperatura y presión de la mezcla. Comparando las Ecs. 11.136 y 11.100a, se comprueba que la *regla del volumen aditivo* es correcta para disoluciones ideales.

- Puede verse también que la energía interna parcial molar de cada componente en una disolución ideal es igual a la energía interna molar del correspondiente componente puro a la misma temperatura y presión. Un resultado similar se produce para la entalpía, es decir

$$\bar{U}_i = \bar{u}_i, \qquad \bar{H}_i = \bar{h}_i \tag{11.137}$$

Con estas expresiones se puede concluir de las Ecs. 11.106 que la energía interna o la entalpía de los componentes puros de la mezcla al formar una disolución ideal no varían.

Con las Ecs. 11.137, la energía y entalpía internas de una solución ideal son

$$U = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{u}_i \qquad \text{y} \qquad H = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{h}_i \qquad \text{(solución ideal)} \tag{11.138}$$

donde $\bar{u}_i$ y $\bar{h}_i$ representan, respectivamente, la energía interna y la entalpía molares del componente puro i a la temperatura y presión de la mezcla.

Aunque no hay variaciones de V, U o H para componentes puros al mezclarse para formar una disolución ideal, podemos esperar que se produzca un incremento de entropía en la mezcla adiabática de diferentes componentes puros ya que un proceso así es irreversible: la separación de la mezcla en sus componentes puros nunca podría producirse espontáneamente. La variación de entropía para el proceso adiabático de mezcla se estudiará más adelante para el caso particular de mezcla de gases ideales en la Sec. 12.4.

La regla de Lewis-Randall requiere que la fugacidad del componente i de la mezcla se calcule en términos de la fugacidad del componente puro i a la misma temperatura y presión que la mezcla y en el *mismo estado de agregación.* Por ejemplo, si la mezcla fuera un gas a T y p, entonces f_i quedará determinado por el componente puro i en estado gaseoso, a T y p. Sin embargo, a ciertas temperaturas y presiones usuales un componente de una mezcla gaseosa puede, cuando se presenta como sustancia pura, ser líquido o sólido. Un ejemplo es una mezcla de aire-vapor de agua a 20°C y 1 atm. A esta temperatura y presión, el agua no existe como vapor, sino como líquido. Aunque no se considera aquí, se han desarrollado procedimientos que permiten que el modo de disolución ideal sea aplicable en tales casos.

11.9.6 EL POTENCIAL QUÍMICO PARA DISOLUCIONES IDEALES

La discusión de sistemas multicomponentes finaliza con la introducción de expresiones que permiten calcular el potencial químico de disoluciones ideales de interés en secciones posteriores de este libro.

Considérese un estado de referencia donde el componente i de un sistema multicomponente es puro a la temperatura T del sistema y una presión del estado de referencia p_{ref}. La diferencia en el potencial químico de i entre un estado específico del sistema multicomponente y el estado de referencia se obtiene con la Ec. 11.125 según

$$\mu_i - \mu_i^\circ = \bar{R}T \ln \frac{\bar{f}_i}{\bar{f}_i^\circ} \tag{11.139}$$

donde el superíndice ° representa los valores de las propiedades en el estado de referencia. El cociente de fugacidades que aparece en el término logarítmico se conoce como la ***actividad*** a_i del componente i en la mezcla. Es decir

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_i^\circ} \tag{11.140}$$

actividad

Para las aplicaciones posteriores bastará considerar el caso de mezclas gaseosas. En este caso p_{ref} se especifica como 1 atm, de modo que μ_i° y f_i° en la Ec. 11.140 son, respectivamente, el potencial químico y la fugacidad del componente puro i a la temperatura T y a 1 atm.

Puesto que el potencial químico de un componente puro es igual a la función de Gibbs por mol, la Ec. 11.139 se puede escribir como

$$\mu_i = \bar{g}_i^\circ + \bar{R}T \ln a_i \tag{11.141}$$

donde $\bar{g}_i^\circ$ es la función de Gibbs por mol de componente puro i evaluada a la temperatura T y 1 atm: $\bar{g}_i^\circ = \bar{g}_i\ (T,\ 1\ \text{atm})$.

Para una disolución ideal es válida la regla de Lewis-Randall y la actividad es

$$a_i = \frac{y_i f_i}{f_i^\circ} \tag{11.142}$$

donde f_i es la fugacidad del componente puro i a la temperatura T y presión p. Introduciendo la Ec. 11.142 en la Ec. 11.141

$$\mu_i = \bar{g}_i^\circ + \bar{R}T \ln \frac{y_i f_i}{f_i^\circ}$$

o bien

$$\mu_i = \bar{g}_i^\circ + \bar{R}T \ln \left[\left(\frac{f_i}{p}\right)\left(\frac{p_{\text{ref}}}{f_i^\circ}\right)\frac{y_i p}{p_{\text{ref}}}\right] \qquad \text{(disolución ideal)} \tag{11.143}$$

En principio, los cocientes de fugacidad y presión que aparecen subrayados en esta ecuación pueden calcularse con la Ec. 11.124 o con la gráfica generalizada de la fugacidad, Fig. A-6, construida a partir de dicha ecuación. Si el componente i se comporta como un gas ideal en ambos estados, T, p y T, p_{ref}, entonces $f_i/p = f_i^\circ/p_{\text{ref}} = 1$ y la Ec. 11.143 se reduce a

$$\mu_i = \bar{g}_i^\circ + \bar{R}T \ln \frac{y_i p}{p_{\text{ref}}} \qquad \text{(gas ideal)} \tag{11.144}$$

11.10 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

En este capítulo se introducen relaciones termodinámicas que permiten calcular u, h y s así como otras propiedades de sistemas compresibles utilizando valores de propiedades que resultan fáciles de medir. Se pone énfasis en los sistemas con una única especie química como el agua o una mezcla como el aire. Se incluye también una introducción a las relaciones generales de propiedades para mezclas y disoluciones.

Se consideran las ecuaciones de estado que relacionan p, v y T, incluyendo la ecuación del virial y ejemplos de ecuaciones de dos y más constantes. Se desarrollan varias relaciones importantes de propiedades basadas en las propiedades de las diferenciales exactas, incluidas las relaciones de Maxwell. Se discute el concepto de función fundamental termodinámica. Se desarrollan medios para calcular variaciones de energía interna, entalpía y entropía específicas y se aplican tanto a cambios de fase como a procesos en una única fase. Se introducen relaciones de propiedades que incorporan la expansividad de volumen, la compresibilidad isoterma e isoentrópica, la velocidad de sonido, los calores específicos y el cociente entre valores específicos, así como el coeficiente de Joule-Thomson.

Además se describe cómo se construyen las tablas de propiedades termodinámicas a partir de las relaciones entre propiedades y los métodos desarrollados en este capítulo. Tales procedimientos proporcionan también la base para el cálculo de propiedades mediante ordenador. También se explica el modo de empleo de las gráficas generalizadas de las discrepancias de entalpía y entropía y de la gráfica generalizada del coeficiente de fugacidad para el cálculo de la entalpía, la entropía y la fugacidad, respectivamente.

Se consideran también relaciones p, v y T para mezclas de gases de composición conocida, incluida la regla de Kay. El capítulo concluye con una discusión de las relaciones de propiedades para sistemas multicomponentes, incluidas las propiedades parciales molares, el potencial químico, la fugacidad y la actividad. Las disoluciones ideales y la regla de Lewis–Randall se introducen como una parte de la mencionada presentación.

ecuación de estado
diferencial exacta
función de Helmholtz
función de Gibbs
relaciones de Maxwell
función fundamental
ecuación de Clapeyron
coeficiente de Joule-Thomson
discrepancias de entalpía y entropía
regla de Kay
disolución ideal
potencial químico
fugacidad

El siguiente listado proporciona una guía de estudio para este capítulo. Cuando haya completado el estudio del texto y de los ejercicios de fin de capítulo, el estudiante deberá ser capaz de explicar el sentido de los conceptos listados en el margen del texto a lo largo del capítulo y entender cada uno de los conceptos relacionados con ellos. El subconjunto de conceptos clave listados aquí al margen, es de particular importancia. De manera complementaria, para los sistemas que incluyen sustancias simples, debe alcanzarse la capacidad de:

- calcular valores p–v–T utilizando ecuaciones de estado tales como la ecuación de Redlich–Kwong y la de Benedict–Webb–Rubin.
- utilizar las 16 relaciones recogidas en la Tabla 11.1 y explicar cómo se han obtenido.
- calcular Δs, Δu y Δh utilizando la ecuación de Clapeyron para el cambio de fase, y utilizando ecuaciones de estado y relaciones con calores específicos cuando se considere una única fase.
- utilizar las relaciones entre propiedades introducidas en la Sec. 11.5 tales que utilicen calores específicos, la expansividad de volumen y el coeficiente de Joule-Thomson.
- explicar cómo se construyen tablas de propiedades tales como las Tablas A-2 a A-18.
- utilizar las gráficas generalizadas de discrepancia de entalpía y entropía, Figs. A-4 y A-5, para calcular Δs y Δh.

Para una *mezcla de gases* de composición conocida, debe alcanzarse la capacidad de:

- aplicar los métodos introducidos en la Sec. 11.8 para relacionar presión, volumen específico y temperatura como, por ejemplo, la regla de Kay.

Para *sistemas multicomponentes*, debe alcanzarse la capacidad de:

- calcular propiedades extensivas en términos de las respectivas propiedades molares, como en la Ec. 11.104.
- calcular volúmenes parciales molares utilizando el *método de la intersección*.
- calcular la fugacidad utilizando datos tomados de la gráfica generalizada del coeficiente de fugacidad, Fig. A-6.
- aplicar el modelo de disolución ideal.

Cuestiones para reflexionar

1. Señala una ventaja de utilizar la ecuación de estado de Redlich-Kwong en la forma generalizada dada por la Ec. 11.9 en lugar de la Ec. 11.7, y una desventaja.
2. Para determinar el volumen específico de vapor de agua sobrecalentado a presión y temperatura conocidas, ¿cuál de los siguientes elementos utilizarías: *las tablas de vapor*, la gráfica generalizada de compresibilidad, una ecuación de estado, el modelo de gas ideal?
3. Si la función $p = p(v,T)$ es una función de estado, ¿es la expresión $(\partial p/\partial T)_v$ una propiedad? ¿Cuáles son las variables independientes de $(\partial p/\partial T)_v$?
4. En la expresión $(\partial u/\partial T)_v$, ¿qué significa el subíndice v?
5. Explica cómo el diagrama de Mollier proporciona una representación de la función fundamental $h = h(s, P)$.
6. ¿Cómo se utiliza la ecuación de Clapeyron?
7. Para un gas cuya ecuación de estado es $p\bar{v} = R\overline{T}$, ¿son *necesariamente* los calores específicos $\bar{c}_p$ y $\bar{c}_v$ solamente funciones de T?
8. Explica, mediante un diagrama p–T para el agua, por qué el hielo funde debajo de la cuchilla del patín de un patinador.
9. ¿Podrías diseñar un modo de calcular por medidas *directas* el valor de $\bar{c}_p$? ¿E *indirectamente*, midiendo otras variables?
10. ¿Cuál es el valor del coeficiente de Joule-Thomson para un gas ideal?
11. ¿Para qué estados será despreciable la discrepancia en entropía? ¿Para cuáles será muy próxima al valor unidad el coeficiente de fugacidad, f/p?
12. ¿Qué significan en la Ec. 11.107 los subíndices T, p y n_i? ¿Qué representa la i?
13. ¿Cómo se simplifica la Ec. 11.108 para un sistema formado por una sustancia pura? ¿Y para una mezcla de gases ideales?
14. Si se mezclan dos líquidos diferentes de volúmenes conocidos, ¿el volumen de la mezcla es necesariamente igual a la suma de los volúmenes originales?
15. ¿Cómo determinarías el calor específico $\bar{c}_p$ para una disolución binaria a T y p dadas? ¿Y para una disolución ideal? ¿Y para una mezcla de gases ideales?

Problemas

Cálculos con ecuaciones de estado

11.1 Utilizando la ecuación de van der Waals, determine la presión, en atm, que ejerce 1 kg de CO_2, a la temperatura de 100°C si el volumen específico es 0,012 m^3/kg. Compárese con el resultado obtenido si se utiliza la ecuación del gas ideal y la gráfica generalizada de compresibilidad.

11.2 La presión en un depósito de 23,3 m^3 no debe sobrepasar los 105 bar. Si se llena con 1000 kg de vapor de agua a 360°C , estime la presión, en bar, utilizando

(a) la ecuación de estado del gas ideal.
(b) la ecuación de van der Waals.
(c) la ecuación de Redlich-Kwong.
(d) la gráfica de compresibilidad.
(e) las tablas de vapor.

11.3 Determine el volumen específico del vapor de agua a 20 MPa y 400°C, en m^3/kg, utilizando

(a) las tablas de vapor.
(b) la gráfica de compresibilidad.
(c) la ecuación de Redlich-Kwong.
(d) la ecuación de van der Waals.
(e) la ecuación de estado del gas ideal.

11.4 Utilizando la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin, determine la presión del nitrógeno gas (N_2), en MPa, a 193 K y volumen específico de 4,5 cm^3/g. Compare el resultado con los valores obtenidos cuando se utiliza la ecuación de gas ideal y la gráfica generalizada de compresibilidad.

11.5 Utilizando la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin, determine el volumen, en m^3, que ocupan 165 kg de metano con una presión de 200 atm y temperatura de 400 K. Compare con los resultados obtenidos utilizando la ecuación de gas ideal y la gráfica generalizada de compresibilidad.

11.6 Un depósito rígido contiene 1 kg de oxígeno (O_2) a p_1 = 40 bar, T_1 = 180 K. El gas se enfría hasta que la temperatura desciende a 150°C. Determine el volumen del depósito y la presión final utilizando

(a) la ecuación del gas ideal.
(b) la ecuación de Redlich-Kwong.
(c) la gráfica de compresibilidad.

11.7 Vapor de agua inicialmente a 240°C, 1 MPa se expande isotérmicamente en un dispositivo cilindro-pistón sin irreversibilidades internas hasta una presión final de 0,1 MPa. Calcule el trabajo realizado en kJ/kg. Utilice la ecuación de estado del virial truncada, con la forma

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2}$$

donde B y C se calculan de los datos de las tablas de vapor para 240°C y presiones que varían desde 0 a 1 MPa.

11.8 Muestre a partir de las series del virial, Ecs. 3.29 y 3.30, que

$$\hat{B} = B/\bar{R}T, \quad \hat{C} = (C - B^2)/\bar{R}^2T^2 .$$

11.9 Exprese la Ec. 11.5, de van der Waals, en función del factor de compresibilidad Z.

(a) Como un desarrollo en serie del virial para v'_R. [*Ayuda:* Haga el desarrollo en serie del término $(v'_R - 1/8)^{-1}$ de la Ec. 11.5.]
(b) Como un desarrollo en serie del virial para p_R.
(c) Obtenga, despreciando los términos que contengan $(p_R)^2$ y términos más altos del desarrollo en serie del virial de la parte (b), la siguiente expresión aproximada:

$$Z = 1 + \left(\frac{1}{8} - \frac{27/64}{T_R}\right)\frac{p_R}{T_R}$$

(d) Compare los factores de compresibilidad determinados con esta ecuación y los tabulados para $0 < p_R < 0{,}6$ y los siguientes T_R: 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0. Comente sobre el campo de validez de la expresión aproximada.

11.10 La ecuación de estado de Berthelot tiene la forma

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T\bar{v}^2}$$

(a) Utilizando la Ec. 11.3 demuestre que

$$a = \frac{27}{64}\frac{\bar{R}^2 T_c^3}{p_c}, \qquad b = \frac{1}{8}\frac{\bar{R}T_c}{p_c}$$

(b) Exprese la ecuación en función del factor de compresibilidad Z, la temperatura reducida T_R y el volumen específico pseudorreducido v'_R.

11.11 La ecuación de estado de Beattie-Bridgeman se puede expresar como

$$p = \frac{RT(1-\varepsilon)(v+B)}{v^2} - \frac{A}{v^2}$$

donde

$$A = A_0\left(1 - \frac{a}{v}\right), \qquad B = B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right)$$

$$\varepsilon = \frac{c}{vT^3}$$

y A_0, B_0, a, b y c son constantes. Exprese esta ecuación de estado en función de la presión reducida, p_R, de la temperatura reducidad T_R, el volumen específico pseudorreducido v'_R y las constantes adimensionales apropiadas.

11.12 La ecuación de estado de Dieterici es

$$p = \left(\frac{RT}{v - b}\right) \exp\left(\frac{-a}{RTv}\right)$$

(a) Utilizando la Ec. 11.3, demuestre que

$$a = \frac{4R^2T^2}{p_c e^2}, \qquad b = \frac{RT_c}{p_c e^2}$$

(b) Compruebe que la ecuación de estado puede expresarse en términos de las variables de la gráfica de compresibilidad en la forma

$$Z = \left(\frac{v'_R}{v'_R - 1/e^2}\right) \exp\left(\frac{-4}{T_R v'_R e^2}\right)$$

(c) Transforme el resultado de la parte (b) en un desarrollo en serie del virial para v'_R. (*Ayuda*: Utilice la misma aproximación que en el problema 11.9 y desarrolle también en serie el término exponencial).

11.13 La ecuación de estado de Peng-Robinson tiene la forma

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 - c^2}$$

Utilizando la Ec. 11.3, calcule las constantes a, b, c en función de la presión crítica p_c, la temperatura crítica T_c y el factor de compresibilidad crítico Z_c.

11.14 La relación p-v-T para los hidrocarburos clorofluorados puede describirse mediante la ecuación de estado de Carnahan-Starling-DeSantis

$$\frac{p\bar{v}}{\bar{R}T} = \frac{1 + \beta + \beta^2 - \beta^3}{(1 + \beta)^3} - \frac{a}{\bar{R}T(\bar{v} + b)}$$

donde $\beta = b/4\,\bar{v}$, $a = a_0 \exp(a_1 T + a_2 T^2)$ y $b = b_0 + b_1 T + b_2 T^2$. Para los Refrigerantes 12 y 13, los coeficientes para T, en K, a en J·L/(mol)^2 y b en L/mol son:

	$a_0 \times 10^{-3}$	$a_1 \times 10^3$	$a_2 \times 10^6$	b_0	$b_1 \times 10^4$	$b_2 \times 10^8$
R-12	3,52412	−2,77230	−0,67318	0,15376	−1,84195	−5,03644
R-13	2,29813	−3,41828	−1,52430	0,12814	−1,84474	−10,7951

Determine cuál de los dos refrigerantes permitiría almacenar una cantidad menor de masa en un depósito de 10 m^3 para p = 0,2 MPa y T = 80°C.

Uso de relaciones a partir de diferenciales exactas

11.15 La diferencial de la presión obtenida para una determinada ecuación de estado viene dada por *una* de las siguientes expresiones. Determine la ecuación de estado.

$$dp = \frac{2(v - b)}{RT}\,dv + \frac{(v - b)^2}{RT^2}\,dT$$

$$dp = -\frac{RT}{(v - b)^2}\,dv + \frac{R}{v - b}\,dT$$

11.16 Introduciendo $\delta Q_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = T\,dS$ en la Ec. 6.10 se obtiene

$$\delta Q_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = dU + p\,dV$$

Utilice esta expresión junto con la prueba para verificar si una diferencial es exacta y demuestre que $\delta Q_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}}$ no es una propiedad.

11.17 Demuestre que la Ec. 11.16 se satisface con una ecuación de estado cuya forma es $p = [RT/(v - b)] + a$.

11.18 Demuestre para las funciones $x = x(y, w)$, $y = (z, w)$, $z = (x, w)$ que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w = 1$$

11.19 Utilizando la Ec. 11.35, verifique la consistencia de

(a) las tablas de vapor para 2 MPa, 400°C.

(b) las tablas del Refrigerante 134 para 2 bar, 50°C.

11.20 El agua líquida, a la presión de 1 atm, tiene un estado de *máxima* densidad a 4°C aproximadamente. ¿Qué se puede concluir sobre $(\partial s/\partial p)_T$ a

(a) 3°C ?

(b) 4°C ?

(c) 5°C ?

11.21 En un compresor en régimen estacionario se comprime isoentrópicamente un gas. ¿La entalpía específica aumenta o disminuye desde la entrada hasta la salida del compresor?

11.22 Calcule p, s, u, h, c_v, y c_p para una sustancia para la que la función de Helmholtz tiene la forma

$$\psi = -RT \ln \frac{v}{v'} - cT\left[1 - \frac{T}{T'} + \frac{T}{T'} \ln \frac{T}{T'}\right]$$

donde v' y T' representan el volumen específico y la temperatura, respectivamente, en un estado dado, y c es una constante.

11.23 El diagrama de Mollier proporciona una representación gráfica de la función termodinámica fundamental $h = h(s, p)$. Demuestre que en cualquier estado determinado por s y p, las propiedades T, v, u, ψ y g pueden calcularse utilizando datos obtenidos del diagrama.

11.24 Obtenga la relación $c_p = -T(\partial^2 g/\partial T^2)_p$.

Cálculo de Δs, Δu y Δh

11.25 Utilizando datos p-v-T de las tablas de vapor para el agua saturada, calcule para 30°C

(a) $h_g - h_f$.
(b) $u_g - u_f$.
(c) $s_g - s_f$.

Compárense los resultados con los valores obtenidos utilizando los datos de las tablas de vapor.

11.26 Los volúmenes específicos del hielo saturado y del agua líquida saturada a 0°C son, respectivamente, $v_s = 1{,}0911 \times 10^{-3}$ m^3/kg y $v_f = 1{,}0002 \times 10^{-3}$ m^3/kg, y la variación en la entalpía específica para la fusión es $h_{sf} = 333{,}4$ kJ/kg. Calcule la temperatura de fusión del hielo si la presión es **(a)** 250 bar, **(b)** 500 bar. Localice sus respuestas sobre un diagrama p-T para el agua.

11.27 La línea que limita la región bifásica sólido-líquido, en el diagrama de fases, se inclina a la izquierda para sustancias que se expanden al congelarse, mientras que para sustancias que se contraen lo hace a la derecha (Sec. 3.2.2). Verifique este comportamiento para los casos del plomo, que se contrae al congelarse y para el bismuto que se expande al congelarse.

11.28 La curva de saturación presión-temperatura de una sustancia viene dada, para un cierto intervalo de temperaturas, por una ecuación de la forma $\ln p_{sat} = A - B/T$, donde A y B son constantes determinadas empíricamente.

(a) Obtenga expresiones para $h_g - h_f$ y $s_g - s_f$ en función de datos p-v-T y de la constante B.
(b) Con los resultados del apartado (a), calcule $h_g - h_f$ y $s_g - s_f$ para el vapor de agua a 25°C y compárelos con los datos de la tabla de vapor.

11.29 A partir de datos tomados de la Tabla A-2, determine para el agua las constantes A y B correspondientes al mejor ajuste por mínimos cuadrados para la presión de saturación en el intervalo de 20°C a 30°C, para la ecuación $\ln p_{sat} = A - B/T$. Usando esta ecuación, determine dp_{sat}/dT a 25°C. Calcule $h_g - h_f$ a 25°C y compare el resultado con el valor obtenido de la tabla.

11.30 Un kmol de argón a 300 K está inicialmente confinado en uno de los lados de un recipiente rígido y aislado que está dividido por una pared en dos volúmenes iguales de 0,2 m^3. El otro lado está inicialmente vacío. La pared se retira y el argón se expande llenando todo el recipiente. Determine la temperatura final del argón, en K, utilizando la ecuación de Van der Waals. Repítase el cálculo utilizando la ecuación de estado del gas ideal.

11.31 Obtenga la relación entre c_p y c_v para un gas que obedece la ecuación de estado $p(v - b) = RT$.

11.32 Obtenga expresiones para las variaciones de entalpía y entropía específicas $[h(v_2, T) - h(v_1, T)]$, $[u(v_2, T) - u(v_1, T)]$ y $[s(v_2, T) - s(v_1, T)]$, utilizando

(a) la ecuación de estado de Van der Waals
(b) la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

11.33 Obtenga expresiones para las variaciones $[h(p_2, T) - h(p_1, T)]$, $[u(v_2, T) - u(v_1, T)]$ y $[s(p_2, T) - s(p_1, T)]$ para un gas cuyo comportamiento p-v-T viene descrito por $Z = 1 + Bp/RT$, donde B es una función de la temperatura.

Uso de otras relaciones termodinámicas

11.34 El volumen de una esfera de cobre de 1 kg no debe variar en más de 0,1%. Si la presión ejercida sobre la esfera de cobre crece desde un valor inicial de 10 bar, manteniéndose la temperatura constante a 300 K, determine la máxima presión permitida, en bar. Los valores medios de ρ, β y κ son 8888 kg/m^3, $49{,}2 \times 10^{-6}$ (K)$^{-1}$ y $0{,}776 \times 10^{-11}$ m^2/N, respectivamente.

11.35 Obtenga expresiones para el coeficiente de dilatación isóbara β y el de compresibilidad isoterma κ para

(a) un gas ideal.
(b) un gas con ecuación de estado $p(v - b) = RT$
(c) un gas que obedece la ecuación de Van der Waals.

11.36 Compruebe que $(\partial\beta/\partial p)_T = -(\partial\kappa/\partial T)_p$.

11.37 Determine el error porcentual en c_v que se comete al tomar $c_v = c_p$ para el cobre a 227°C, si para este elemento $\rho = 8930$ kg/m^3, $\beta = 54{,}2 \times 10^{-6}$ (K)$^{-1}$, $\kappa = 0{,}837 \times 10^{-11}$ m^2/N.

11.38 Compruebe que la relación entre calores específicos, k, puede expresarse según $k = c_p\kappa/(c_p\kappa - Tv\beta^2)$. Calcule k para el vapor de agua a 6,9 bar y 260°C, utilizando para ello la expresión anterior y los datos que precise de las tablas de vapor.

11.39 ¿Puede descender la temperatura en una expansión Joule-Thomson para un gas que obedece la ecuación de estado $p(v - b) = RT$ (b es una constante positiva)?

11.40 Un cierto gas obedece las siguientes expresiones para la ecuación de estado y el calor específico c_p:

$$v = \frac{RT}{p} + \alpha T^2 \qquad \text{y} \qquad c_p = A + BT + Cp$$

donde α, A, B y C son constantes. Obtenga una expresión para

(a) el coeficiente de Joule-Thomson.

(b) el calor específico c_v.

11.41 Un gas tiene como ecuación de estado la expresión $v = RT/p - A/T + B$, siendo A y B constantes. Obtenga para el gas

(a) una expresión para las temperaturas de los estados de inversión Joule-Thomson.

(b) una expresión para $c_p - c_v$.

Obtención de datos de propiedades

11.42 Si el calor específico c_v de un gas que obedece la ecuación de van der Waals cumple, para una presión dada, p', la expresión $c_v = A + BT$, donde A y B son constantes, encuentre una expresión para la variación de entropía específica entre dos estados cualesquiera $[s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1)]$.

11.43 Utilizando la ecuación de estado de Redlich-Kwong, determine las variaciones de entalpía específica, en kJ/kmol, y de la entropía específica , en kJ/kmol·K, para el etileno entre 400 K y 1 bar hasta 400 K y 100 bar.

11.44 Utilizando la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin junto con una relación adecuada para el calor específico (Tabla A-21), determine la variación de la entalpía específica, en kJ/kmol, para el metano entre 300 K y 1 atm hasta 400 K y 200 atm.

11.45 Utilizando la ecuación de estado de Redlich-Kwong junto con una relación adecuada para el calor específico, determine la temperatura final para una expansión isoentrópica de nitrógeno desde 400 K y 250 atm hasta 5 atm.

Uso de las discrepancias de entalpía y entropía

11.46 Deduzca la Ec. 11.91 a partir de la Ec. 11.90.

11.47 Obtenga expresiones para las discrepancias de entalpía y entropía, utilizando una ecuación de estado de la forma $Z = 1 + Bp_R$, siendo B una función de la temperatura reducida, T_R.

11.48 Gas dióxido de carbono sufre un proceso desde un estado en el que $T_1 = 80°C$, $p_1 = 7{,}5$ MPa hasta otro en el que $T_2 = 135°C$, $p_2 = 15$ MPa. Calcule, para el proceso, las variaciones de entalpía y entropía específicas.

11.49 En una tubería entra gas metano a 65 bar, 70°C y sale a –6°C. El régimen es estacionario, siendo la variación de presión despreciable, así como las variaciones de energía cinética o potencial. Determine la transferencia de calor, en kJ por kg de metano, a través de la tubería. Tómese $c_{p0} = 18{,}9 + 0{,}0555\,T$, donde c_{p0} está en kJ/kmol·K y T en K.

11.50 Por un intercambiador que opera en régimen estacionario fluye gas CO_2 que se calienta desde 27 hasta 427°C, a presión constante de 7 MPa. Determine la transferencia de calor, en kJ por kg de CO_2, y compare el resultado con el obtenido utilizando el modelo de gas ideal.

11.51 En una turbina que opera en régimen estacionario entra gas argón a 100 bar, 325 K, y se expande adiabáticamente hasta 40 bar, 235 K, sin variaciones significativas en las energías cinética y potencial. Determine

(a) el trabajo desarrollado, en kJ por kg de argón que fluye a través de la turbina.

(b) la cantidad de entropía producida, en kJ/K por kg de argón fluyendo.

11.52 Una cantidad de gas nitrógeno sigue un proceso a presión constante de 80 bar desde 220 K hasta 300 K. Determine las transferencias de calor y trabajo durante el proceso, en kJ por kmol de nitrógeno.

11.53 Un recipiente cerrado, rígido y aislado con un volumen igual a 0,142 m^3 contiene oxígeno a 100 bar, 7°C. Se agita el oxígeno con una rueda de paletas hasta que la presión sube a 150 bar. La agitación cesa y el gas alcanza un estado final de equilibrio. Determine:

(a) la temperatura final, en °C.

(b) el trabajo, en kJ.

(c) cantidad de exergía destruida en el proceso en kJ.

Tome $T_0 = 7°C$.

Calculo de *p-v-T* para mezclas de gases

11.54 Un kmol de mezcla de CO_2 y C_2H_6 (etano) ocupa un volumen de 0,15 m^3 a una temperatura de 400 K. La fracción molar de CO_2 es 0,3. Determine la presión de la mezcla, que no debería sobrepasar los 180 bar, utilizando:

(a) la ecuación de estado del gas ideal.

(b) la regla de Kay junto con la gráfica generalizada de compresibilidad.

(c) la regla de las presiones aditivas con la gráfica generalizada de compresibilidad.

Compare y analice estos resultados.

11.55 Una mezcla gaseosa con una composición molar de 60% de CO y 40% de H_2 entra a 300°F, 2000 lbf/in^2 en una turbina que opera en estado estacionario y sale a 212°F, 1 atm con un flujo volumétrico de 20 000 ft^3/ min. Estime el flujo volumétrico, en ft^3/ min, a la entrada utilizando la regla de Kay. ¿Qué valor se obtendría si se utiliza el modelo de gas ideal? Discuta el resultado.

11.56 Un kmol de una mezcla gaseosa ocupa un volumen de 0,111 m^3 a 100°C. La mezcla consiste en un 69,5 % de CO_2

y un 30,5 % de etileno (C_2H_4) en base molar. Estime la presión de la mezcla, en atm, usando:

(a) la ecuación de estado del gas ideal

(b) la regla de Kay junto con la gráfica generalizada de compresibilidad.

(c) la regla de las presiones aditivas con la gráfica generalizada de compresibilidad.

(d) la ecuación de Van der Waals junto con los valores de las constantes a y b para la mezcla.

11.57 Un recipiente rígido contiene inicialmente gas CO_2 a 32°C y presión p. Se introduce una corriente de gas etileno en el recipiente hasta obtener una mezcla formada por un 20% de CO_2 y un 80% de etileno (en base molar), a 43°C y 110 bar. *Determine la presión p, en bar, empleando la regla* de Kay junto con la gráfica generalizada de compresibilidad.

Análisis de sistemas multicomponentes

11.58 Se tienen los siguientes datos para una disolución binaria de etano (C_2H_6) y pentano (C_5H_{12}) a presión y temperatura determinadas:

fracción molar de etano	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
volumen (en m^3) por kmol de disolución	0,119	0,116	0,112	0,109	0,107	0,107	0,11

A partir de ellos estime

(a) los volúmenes específicos de etano y pentano puros, en m^3/kmol.

(b) los volúmenes molares parciales de etano y pentano, en m^3/kmol, para una disolución equimolar.

11.59 Determine, mediante datos p-v-T tomados de las tablas de vapor, la fugacidad del agua como vapor saturado a 280°C. Compárelo con el valor obtenido de la gráfica generalizada de fugacidad.

11.60 Calcule la fugacidad del amoníaco a 750 K y 100 atm mediante la ecuación de estado del problema 11.9 (c). Compárela con el valor obtenido en la Fig. A-6.

11.61 Utilice datos tabulados de la compresibilidad para calcular f/p a $T_R = 1{,}40$ y $p_R = 2{,}0$. Compare el resultado con el valor obtenido con la Fig. A-6.

11.62 Considere un volumen de control con una entrada y una salida, por el que circula un flujo internamente reversible e isotermo, en régimen estacionario. Muestre que el trabajo por unidad de masa del flujo puede expresarse en función de la fugacidad como

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}}\right)_{\substack{\text{int}\\ \text{rev}}} = -RT\ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right) + \frac{C_1^2 - C_2^2}{2} + g(z_1 - z_2)$$

11.63 En una turbina que trabaja en régimen estacionario entra gas propano (C_3H_8) a 400 K y 100 bar, y se expande isotérmicamente sin irreversibilidades hasta 10 bar. No se consideran efectos apreciables debidos a la energía cinética o potencial. Determine la potencia desarrollada, en kW, para un flujo de masa de 50 kg/min, utilizando la gráfica generalizada de fugacidad.

11.64 Un depósito contiene una masa de 310 kg un de 1 m^3 contiene de una mezcla gaseosa de un 70% de etano y un 30% de nitrógeno (base molar) a 311 K y 170 atm. Determine el volumen de la mezcla, en m^3, mediante la gráfica generalizada de compresibilidad junto con **(a)** la regla de Kay, **(b)** el modelo de disolución ideal. Compare el resultado con el valor experimental para el volumen de la mezcla, 1 m^3.

11.65 Una mezcla gaseosa que consiste en un 70% de metano y un 30% de nitrógeno (base molar) entra a 10 atm y –53°C, en un compresor que opera en régimen estacionario. El flujo de masa es de 10 kg/min. La mezcla sale del compresor a 100 atm y –53°C. Se calcula que la transferencia de calor supone 4000 kJ/min. Determine la potencia del compresor, en kW, utilizando la gráfica generalizada de discrepancia de entalpía junto con el modelo de disolución ideal.

11.66 Un depósito con un volumen de 2 m^3 contiene una mezcla gaseosa de un 70% de etano y un 30% de nitrógeno (base molar) a 311 K y 170 atm. Determine la masa de la mezcla, mediante la gráfica de generalizada compresibilidad junto con la regla de Kay. Compare el resultado con el valor experimental para la masa de la mezcla, 624 kg.

Problemas de diseño y de final abierto

11.1D Está en estudio el uso de gas natural comprimido (GNC) para sustituir la gasolina de los motores de combustión. Para su almacenamiento se han propuesto cilindros de aluminio envueltos con un material compuesto fibroso de modo que el sistema sea ligero, económico y seguro.

Los cilindros deben garantizar una autonomía entre 150 y 200 km en recorrido urbano, para presiones máximas de almacenamiento de 20 MPa y con un peso total máximo de 70 kg. ¿Cuál podría ser el tamaño de los cilindros y su número de acuerdo con la normativa vigente?

11.2D Escriba un programa de ordenador que permita calcular las entalpía y entropía específicas de estados de vapor para uno o más de los casos recogidos a continuación. Compare los resultados con los datos tabulados. Critíquelos brevemente, comparando y contrastando los *modelos de cálculo de propiedades* (Sec. 11.6) correspondientes a dichos casos, cuyas referencias se recogen a continuación:

(a) agua (J.H. Keenan, F.G. Keyes, P.G. Hill, and J.G. Moore, *Steam Tables,* Wiley, New York, 1969).

(b) Refrigerante 134a (D.P. Wilson and R.S. Basu, "Thermodynamic Properties of a New Stratospherically Safe Working Fluid-Refrigerant 134a." *ASHRAE Transactions,* Vol. 94, 1988, Part 2, pp. 2095-2118).

(c) helio (S. Angus and K.M. de Reuck, *Helium International Thermodynamic Tables of the Fluid State-4.* Pergamon Press, Oxford, 1977).

11.3D La Figura P11.3D muestra el esquema de un acumulador hidráulico a partir de un recipiente cilíndrico de presión cuyo pistón separa el fluido hidráulico de una carga de nitrógeno gas. El dispositivo se ha propuesto como la manera de aprovechar parte de la exergía de un vehículo que desacelera hasta el reposo. La exergía se almacena al comprimir el nitrógeno. Cuando el vehículo acelera de nuevo el gas se expande y devuelve alguna exergía al fluido hidráulico que está en comunicación con el tren impulsor del vehículo, ayudando así a que éste se acelere. En una propuesta para un dispositivo como el descrito, el nitrógeno opera en el intervalo 50-150 bar y 200-350 K. Desarrolle un modelo termodinámico del acumulador y utilice el modelo para determinar su idoneidad para la desaceleración/aceleración del vehículo.

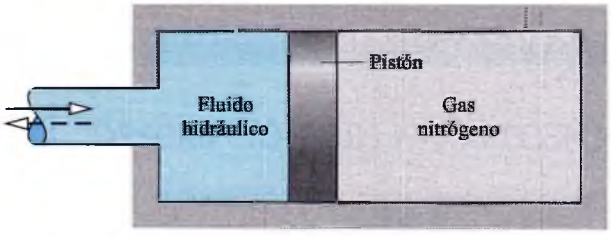


Figura P11.3D

11.4D Las compañías de transporte de gas natural emplean una red de tuberías para llevar gas desde los puntos distantes de producción hasta los usuarios. El gas, en las tuberías, se encuentra a una presión relativamente alta, que precisa una reducción significativa de presión antes de que el gas se distribuya a los usuarios. Esta reducción se consigue normalmente por medio de un proceso de estrangulación. Se desea ensayar un montaje que permita otro proceso con producción de electricidad que suponga menos despilfarro de energía que la estrangulación. Desarrolle los detalles de un montaje de este tipo con una o dos etapas de turbina, intercambiadores de calor, generador eléctrico y otros componentes que se precisen para las siguientes condiciones nominales: el flujo de gas está entre 3 y 4,6 kg/s, presión a la entrada entre 4,2 y 4,3 MPa, presión a la salida entre 0,5 y 0,6 MPa, temperatura de salida en torno a los 5°C. Discuta la viabilidad de este montaje.

11.5D El hidrógeno líquido se ha propuesto como un combustible aceptable desde un punto de vista ambiental para sustituir a los combustibles derivados del petróleo que se utilizan en la aviación de larga distancia. Los equipos para la licuación del hidrógeno incorporan habitualmente expansiones Joule-Thomson y suponen un consumo significativo de potencia. De acuerdo con un estudio las necesidades de un gran aeropuerto equivaldrían a dos centrales eléctricas de 1000 MW cada una. Desarrolle una memoria en la que se discutan pros y contras de una solución así. Incluya sugerencias sobre posibles reducciones en el coste de los métodos y del equipamiento normalmente utilizado para producir hidrógeno líquido.

11.6D En el experimento del *rehielo* se coloca sobre un bloque de hielo un alambre de pequeño diámetro con un contrapeso en cada uno de los extremos que cuelgan a cada lado del bloque. Se comprueba que el alambre va cortando lentamente el hielo sin dejar ninguna huella. En una comprobación se obtiene que un alambre de 1,00 mm de diámetro, contrapesado como se ha dicho, atraviesa el bloque de hielo a 0°C a una velocidad de 54 mm/h. Realice este experimento y proponga una explicación razonable de este fenómeno.

11.7D Un inventor ha propuesto un nuevo tipo de motor marino que *funciona* utilizando agua dulce almacenada a bordo y agua de mar que aspira del océano. Ambos flujos entran en el motor a temperatura y presión ambiente. El motor expulsa el flujo de la mezcla en idénticas condiciones que a la entrada. Evalue esta propuesta.

11.8D De un sistema de absorción agua-amoníaco con una capacidad frigorífica de 100 ton, similar al de la Fig. 10.9, se conocen los siguientes datos: la bomba impulsa 260 kg/min de disolución. Las condiciones de trabajo del generador son 12 bar y 104°C. Para el evaporador, la presión es 2,07 bar y la temperatura de salida es –12°C. Especifique tipo y tamaño, en CV, de la bomba necesaria. Justifique su elección.

MEZCLAS NO REACTIVAS DE GASES IDEALES Y PSICROMETRÍA

12

Introducción

Muchos sistemas de interés incluyen mezclas gaseosas de dos o más componentes. La aplicación de los principios de la Termodinámica introducidos hasta aquí a los sistemas constituidos por mezclas exige poder evaluar las propiedades de las mezclas. Es posible determinar las propiedades de las mezclas a partir de su composición y de las propiedades de los componentes puros que componen la mezcla. En el Cap. 11 y en el presente se discuten métodos para este propósito.

El ***objetivo*** de este capítulo es el estudio de casos donde la mezcla misma y cada uno de sus componente se pueden modelar como gases ideales. La primera parte del capítulo proporciona consideraciones de tipo general para mezclas de gases ideales. Comprender el comportamiento de las mezclas de aire como gas ideal y vapor de agua es un prerrequisito para poder considerar los procesos de acondicionamiento de aire que se explican en la segunda parte del capítulo. A veces, en estos procesos también debemos incluir el agua en fase líquida. Además, necesitaremos conocer cómo manejar mezclas de gases cuando estudiemos temas como la combustión y el equilibrio químico en los Caps. 13 y 14, respectivamente.

objetivo

MEZCLAS DE GASES IDEALES: CONSIDERACIONES GENERALES

12.1 DESCRIPCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA

La especificación del estado de la mezcla requiere conocer la composición y los valores de dos propiedades intensivas independientes tales como la temperatura y la presión. El objeto de esta sección es considerar formas de describir la composición de la mezcla. En secciones posteriores mostraremos cómo pueden calcularse otras propiedades de la mezcla, distintas de la composición.

Considérese un sistema cerrado consistente en una mezcla gaseosa de dos o más componentes. La composición de la mezcla se puede describir dando la *masa* o el *número de moles* de cada componente presente. La masa, el número de moles y la masa molecular del componente i están relacionados por

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \tag{12.1}$$

donde m_i es la masa, n_i el número de moles y M_i la masa molecular del componente i, respectivamente. Cuando m_i se expresa en kilogramos, n_i va en kilomoles. Sin embargo, se puede utilizar cualquier unidad de masa en esta relación.

La masa total de la mezcla, m, es la suma de las masas de sus componentes

$$m = m_1 + m_2 + \ldots + m_j = \sum_{i=1}^{j} m_i \tag{12.2}$$

Las cantidades *relativas* de los componentes presentes en la mezcla se pueden especificar en términos de ***fracciones másicas***. La fracción másica fm_i del componente i se define como

fracciones másicas

$$fm_i = \frac{m_i}{m} \tag{12.3}$$

Un listado de las fracciones másicas de los componentes de una mezcla se denomina, a veces, ***análisis gravimétrico***.

análisis gravimétrico

Dividiendo cada término de la Ec. 12.2 por m y utilizando la Ec. 12.3,

$$1 = \sum_{i=1}^{j} fm_i \tag{12.4}$$

Es decir, la suma de las fracciones másicas de todos los componentes de una mezcla es igual a la unidad.

El número total de moles de una mezcla, n, es la suma del número de moles de cada uno de sus componentes

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_j = \sum_{i=1}^{j} n_i \tag{12.5}$$

Las cantidades *relativas* de los componentes presentes en la mezcla se pueden describir en términos de ***fracciones molares***. La fracción molar y_i del componente i se define como

fracciones molares

$$y_i = \frac{n_i}{n} \tag{12.6}$$

Al listado de las fracciones molares de los componentes de una mezcla se le puede llamar ***análisis molar*** o *composición molar*.

análisis molar

Dividiendo cada término de la Ec. 12.5 por n y utilizando la Ec. 12.6

$$1 = \sum_{i=1}^{j} y_i \tag{12.7}$$

Es decir, la suma de las fracciones molares de todos los componentes de una mezcla es igual a la unidad.

La ***masa molecular aparente (o promedio)*** de la mezcla, M, se define como el cociente entre su masa total, m, y su número total de moles, n:

$$M = \frac{m}{n} \tag{12.8}$$

masa molecular aparente

La Ec. 12.8 se puede expresar en una forma alternativa conveniente. Con la Ec. 12.2, se transforma en

$$M = \frac{m_1 + m_2 + \ldots + m_j}{n}$$

Utilizando $m_i = n_i M_i$ de la Ec. 12.1,

$$M = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \ldots + n_j M_j}{n}$$

Finalmente, con la Ec. 12.6, la masa molecular aparente de la mezcla se puede calcular como el promedio de las masas moleculares de los componentes, ponderados por sus fracciones molares respectivas.

$$M = \sum_{i=1}^{j} y_i M_i \tag{12.9}$$

Por ejemplo... considérese el caso del aire. Una muestra de *aire atmosférico* contiene varios componentes gaseosos, incluidos el vapor de agua y contaminantes como polvo, polen y otros. El término ***aire seco*** se refiere solamente a la mezcla de componentes gaseosos que queda tras eliminar del aire atmosférico el vapor de agua y los contaminantes. El análisis molar de una muestra típica de aire seco aparece en la Tabla 12.1. Tomando las masas moleculares del nitrógeno, oxígeno, argón y dióxido de carbono de la Tabla A-1 y despreciando las trazas de neón, helio, etc., la masa molecular aparente del aire seco que se obtiene de la Ec. 12.9 es

$$\begin{aligned} M &\approx 0{,}7808(28{,}02) + 0{,}2095(32{,}00) + 0{,}0093(39{,}94) + 0{,}0003(44{,}01) \\ &= 29{,}97 \text{ kg/kmol} \end{aligned}$$

Este valor, utilizado para el aire en la Tabla A-1, no se altera apreciablemente cuando las trazas de sustancias se incluyen en el cálculo. ▲

A continuación se presentan dos ejemplos que ilustran, respectivamente, la conversión de un análisis en términos de fracciones molares a un análisis en términos de fracciones másicas y viceversa.

Tabla 12.1 Composición aproximada del aire seco

Componente	Fracción molar (%)
Nitrógeno	78,08
Oxígeno	20,95
Argón	0,93
Dióxido de carbono	0,03
Neón, helio, metano y otros	0,01

Ejemplo 12.1

PROBLEMA CONVERSIÓN DE FRACCIONES MOLARES A MÁSICAS

El análisis molar de los productos gaseosos de la combustión de un cierto hidrocarburo es CO_2, 0,08; H_2O, 0,11; O_2, 0,07; N_2, 0,74. **(a)** Determine la masa molecular aparente de la mezcla. **(b)** Determine la composición en términos de fracciones másicas (análisis gravimétrico).

SOLUCIÓN

Conocido: Se da el análisis molar de los productos gaseosos de la combustión de un hidrocarburo.

Se debe hallar: (a) La masa molecular aparente de la mezcla, (b) la composición en términos de fracciones másicas (análisis gravimétrico).

Análisis:

(a) Utilizando la Ec. 12.9 y las masas moleculares aproximadas de la Tabla A-1,

$$M = 0{,}08(44) + 0{,}11(18) + 0{,}07(32) + 0{,}74(28)$$
$$= 28{,}46 \text{ kg/kmol}$$

(b) Las Ecs. 12.1, 12.3 y 12.6 son las relaciones clave necesarias para determinar la composición en términos de fracciones másicas.

Aunque la cantidad real de mezcla no se conoce, los cálculos se pueden basar en cualquier cantidad adecuada. Tomemos por ejemplo 1 kmol de mezcla. Entonces, según la Ec. 12.6 la cantidad n_i de cada componente presente es numéricamente igual a su fracción molar, tal y como se lista en la columna (ii) de la tabla adjunta. La columna (iii) de la tabla da las masas moleculares de los componentes.

La columna (iv) da la masa m_i de cada componente en kg por kmol de mezcla obtenido con la Ec. 12.1 en la forma $m_i = M_i\, n_i$. Los valores de esta columna se obtienen multiplicando cada valor de la columna (ii) por el valor correspondiente de la columna (iii). La suma de los valores de la columna (iv) es la masa de la mezcla: kg de mezcla por kmol de mezcla. Nótese que esta suma es precisamente la masa molecular aparente determinada en la parte (a). Finalmente, utilizando la Ec. 12.3, la columna (v) da las fracciones másicas como porcentaje; los valores de esta columna se obtienen dividiendo los de la columna (iv) por el total de la columna (iv) y multiplicando por 100.

(i) Componente	(ii)[a] n_i	×	(iii) M_i	=	(iv)[b] m_i	(v) fm_i (%)
CO_2	0,08	×	44	=	3,52	12,37
H_2O	0,11	×	18	=	1,98	6,96
O_2	0,07	×	32	=	2,24	7,87
N_2	0,74	×	28	=	20,72	72,80
	1,00				28,46	100,00

[a] Las entradas de esta columna tienen unidades de kmol por kmol de mezcla. Por ejemplo, la primera entrada es 0,08 kmol de CO_2 por kmol de mezcla.

[b] Las entradas de esta columna tienen unidades de kg por kmol de mezcla. Por ejemplo, la primera entrada es 3,52 kg de CO_2 por kmol de mezcla. La suma de la columna 28,46, tiene unidades de kg de mezcla por kmol de mezcla.

1 Si la solución a la parte (b) se obtiene en una base diferente —por ejemplo, 100 kmol de mezcla— se obtienen los mismos resultados para las fracciones másicas, como se puede verificar fácilmente.

Ejemplo 12.2

PROBLEMA CONVERSIÓN DE FRACCIONES MÁSICAS A FRACCIONES MOLARES

Una mezcla gaseosa tiene la siguiente composición en términos de fracciones másicas: H_2, 0,10; N_2, 0,60; CO_2, 0,30. Determine **(a)** la composición en términos de fracciones molares y **(b)** la masa molecular aparente de la mezcla.

SOLUCIÓN

Conocido: El análisis gravimétrico de una cierta mezcla de gases.

Se debe hallar: El análisis de la mezcla en términos de fracciones molares (análisis molares) y la masa molecular aparente de la mezcla.

Análisis:

(a) Las Ecs. 12.1, 12.3 y 12.6 son las relaciones necesarias para determinar la composición en términos de fracciones molares.

Aunque la cantidad real de la mezcla no es conocida, el cálculo se puede basar en cualquier cantidad adecuada, por ejemplo, en 100 kg. Entonces, con la Ec. 12.3, la cantidad m_i de cada componente presente en kg es igual a la fracción másica multiplicada por 100 kg. Los valores se listan en la columna (ii) de la tabla adjunta. La columna (iii) de la tabla da las masas moleculares de los componentes.

1

La columna (iv) de la tabla da la cantidad n_i de cada componente en kmol por 100 kg de mezcla obtenida utilizando la Ec. 12.1. Los valores de la columna (iv) se obtienen dividiendo cada valor de la columna (ii) por el correspondiente valor de la columna (iii). La suma de los valores de la columna (iv) es la cantidad total de mezcla en kmol por 100 kg de mezcla. Finalmente, utilizando la Ec. 12.6, la columna (v) da las fracciones molares como porcentaje. Los valores de la columna (v) se obtienen dividiendo los valores de la columna (iv) por el total de dicha columna y multiplicando por 100.

(i) Componente	(ii)[a] m_i	÷	(iii) M_i	=	(iv)[b] n_i	(v) y_i (%)
H_2	10	÷	2	=	5,00	63,9
N_2	60	÷	28	=	2,14	27,4
CO_2	30	÷	44	=	0,68	8,7
	100				7,82	100,0

[a] Las entradas en esta columna tienen unidades de kg por 100 kg de mezcla. Por ejemplo, la primera entrada es 10 kg de H_2 por 100 kg de mezcla.

[b] Las entradas en esta columna tienen unidades de kmol por 100 kg de mezcla. Por ejemplo, la primera entrada es 5,00 kmol de H_2 por 100 kg de mezcla. La suma de la columna, 7,82, tiene unidades de kmol de mezcla por 100 kg de mezcla.

(b) La masa molecular aparente de la mezcla se puede encontrar utilizando la Ec. 12.9 y las fracciones molares calculadas. Alternativamente, se puede determinar el valor utilizando el total de la columna (iv) que da la cantidad total de mezcla en kmol por 100 kg de mezcla. Así, con la Ec. 12.8

$$M = \frac{m}{n} = \frac{100 \text{ kg}}{7{,}82 \text{ kmol}} = 12{,}79 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

1 Si la solución a la parte (a) se calcula sobre otra cantidad de mezcla, se obtiene el mismo resultado para las fracciones másicas, como puede verificarse fácilmente.

2 Aunque el H_2 tiene la fracción másica menor, su fracción molar es la mayor.

12.2 RELACIONES *p-V-T* EN MEZCLAS DE GASES IDEALES

Las definiciones dadas en la Sec. 12.1 son generales para todo tipo de mezclas. En esta sección nos ocuparemos solamente de mezclas de *gases ideales* e introduciremos dos modelos utilizados en esta idealización: el *modelo de Dalton* y el *modelo de Amagat.*

Considérese un sistema consistente en un cierto número de gases contenidos en un recipiente cerrado de volumen V, como muestra la Fig. 12.1. La temperatura de la mezcla de gases es T y la presión p. La mezcla se considera un gas ideal, de tal manera que p, V y T y el número total de moles de la mezcla n están relacionados por la ecuación de estado de los gases ideales

$$p = n \frac{\bar{R}T}{V} \tag{12.10}$$

En relación con este sistema consideraremos sucesivamente los modelos de Dalton y de Amagat.

El modelo de Dalton. Este modelo es consistente con el concepto de gas ideal formado por moléculas que ejercen fuerzas despreciables entre ellas y cuyo volumen es despreciable frente al que ocupa el gas (Sec. 3.5). En ausencia de fuerzas intermoleculares apreciables,

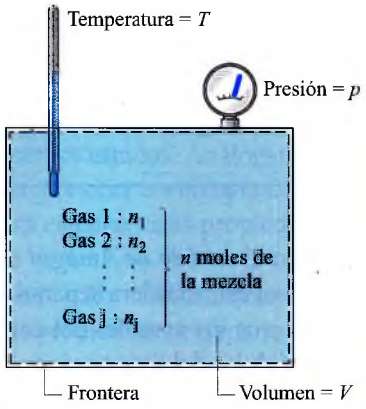


Figura 12.1 Mezcla de varios gases.

el comportamiento de cada componente no está afectado por la presencia de otros componentes. Además, si el volumen ocupado por las moléculas es una fracción muy pequeña del volumen total, las moléculas de cada gas presente son libres de moverse por todo el volumen. Manteniendo esta descripción sencilla, el ***modelo de Dalton*** establece que cada componente de la mezcla se comporta como un gas ideal que *ocupara él solo todo el volumen V a la temperatura T de la mezcla.*

modelo de Dalton

De ahí se sigue que los componentes individuales no ejercerán la presión p de la mezcla, sino una ***presión parcial***. Como se demuestra más abajo, la suma de las presiones parciales es igual a la presión de la mezcla. La presión parcial del componente i, p_i, es la que ejercerían n_i moles del componente i si estuviera solo en el volumen V a la temperatura T. La presión parcial se puede evaluar utilizando la ecuación de estado del gas ideal

presión parcial

$$p_i = \frac{n_i \bar{R} T}{V} \tag{12.11}$$

Dividiendo la Ec. 12.11 por la Ec. 12.10

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i \bar{R} T/V}{n \bar{R} T/V} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

Por tanto, la presión parcial del componente i se puede evaluar en función de su fracción molar y_i y la presión de la mezcla p

$$p_i = y_i p \tag{12.12}$$

Para demostrar que la suma de las presiones parciales es igual a la presión de la mezcla, se suman ambos miembros de la Ec. 12.12 para obtener

$$\sum_{i=1}^{j} p_i = \sum_{i=1}^{j} y_i p = p \sum_{i=1}^{j} y_i$$

Puesto que la suma de las fracciones molares es la unidad, resulta

$$p = \sum_{i=1}^{j} p_i \tag{12.13}$$

el modelo Amagat

El modelo de Amagat. La suposición subyacente en el ***modelo de Amagat*** es que cada componente de la mezcla se comporta como un gas ideal que existiera separadamente a la presión p y la temperatura T de la mezcla. El volumen que los n_i moles del componente i ocuparían si existieran a p y T se llama ***volumen parcial***, V_i, del componente i. Como se demuestra más adelante, la suma de los volúmenes parciales es igual al volumen total. El volumen parcial se puede evaluar utilizando la ecuación de estado del gas ideal.

volumen parcial

$$V_i = \frac{n_i \bar{R} T}{p} \tag{12.14}$$

Dividiendo la Ec. 12.14 por el volumen total V

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i \bar{R} T/p}{n \bar{R} T/p} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

Así, el volumen parcial del componente i se puede evaluar también en función de su fracción molar y_i y del volumen total

$$V_i = y_i V \tag{12.15}$$

análisis volumétrico

Esta relación entre fracción volumétrica y fracción molar es la razón del uso del término ***análisis volumétrico***, por cuanto significa análisis de una mezcla en términos de sus fracciones molares.

Para demostrar que la suma de los volúmenes parciales es igual al volumen total, hay que sumar ambos miembros de la Ec. 12.15 para obtener

$$\sum_{i=1}^{j} V_i = \sum_{i=1}^{j} y_i V = V \sum_{i=1}^{j} y_i$$

Como la suma de las fracciones molares vale la unidad, resulta

$$V = \sum_{i=1}^{j} V_i \tag{12.16}$$

Los modelos de Dalton y Amagat son casos particulares, respectivamente, de las reglas de la presión y volumen aditivos introducidas en la Sec. 11.8, que no requieren la asunción del modelo de gas ideal. El concepto de mezcla de gases ideales es un caso particular del concepto de *disolución ideal* introducido en la Sec. 11.9.

12.3 CÁLCULO DE *U, H, S* Y CALORES ESPECÍFICOS

La aplicación del principio de conservación de la energía a un sistema que contenga una mezcla de gases ideales exige la evaluación de la energía interna o la entalpía de la mezcla en los diferentes estados. Análogamente, realizar un análisis que utilice el segundo principio requiere conocer la entropía de la mezcla. El objetivo de esta sección es desarrollar los medios para calcular estas propiedades para una mezcla de gases ideales.

Cálculo de *U* y *H*. Considérese un sistema cerrado consistente en una mezcla de gases ideales. Las propiedades extensivas de la mezcla, tales como *U*, *H* o *S*, se pueden obtener sumando la contribución de cada componente *en la condición en la que éste existe en la mezcla.* Vamos a aplicar este modelo a la energía interna y la entalpía.

Puesto que la energía interna y la entalpía de los gases ideales son funciones exclusivas de la temperatura, los valores de estas propiedades para cada componente de la mezcla quedan determinados solamente por la temperatura de la mezcla. Consecuentemente

$$U = U_1 + U_2 + \ldots + U_j = \sum_{i=1}^{j} U_i \tag{12.17}$$

$$H = H_1 + H_2 + \ldots + H_j = \sum_{i=1}^{j} H_i \tag{12.18}$$

donde U_i y H_i son, respectivamente, la energía interna y la entalpía del componente i calculadas a la temperatura de la mezcla.

Las Ecs. 12.17 y 12.18 se pueden reescribir en base molar como

$$n\bar{u} = n_1\bar{u}_1 + n_2\bar{u}_2 + \ldots + n_j\bar{u}_j = \sum_{i=1}^{j} n_i\bar{u}_i \tag{12.19}$$

y

$$n\bar{h} = n_1\bar{h}_1 + n_2\bar{h}_2 + \ldots + n_j\bar{h}_j = \sum_{i=1}^{j} n_i\bar{h}_i \tag{12.20}$$

donde $\bar{u}$ y $\bar{h}$ son la energía interna y la entalpía específicas de la *mezcla* por mol de mezcla, y $\bar{u}_i$ y $\bar{h}_i$ son la energía interna y la entalpía específica del *componente i* por mol de *i*. Dividiendo por el número total de moles de la mezcla n se obtienen, respectivamente, expresiones para la energía interna y la entalpía específicas de la mezcla por mol de mezcla,

$$\bar{u} = \sum_{i=1}^{j} y_i\bar{u}_i \tag{12.21}$$

$$\bar{h} = \sum_{i=1}^{j} y_i\bar{h}_i \tag{12.22}$$

Cada uno de los términos de energía interna y entalpía molar de las Ecs. 12.19 a 12.22 se calcula a la temperatura de la mezcla solamente.

Cálculo de c_v y c_p. La diferenciación de las Ecs. 12.21 y 12.22 con respecto a la temperatura conduce, respectivamente, a las expresiones siguientes para los calores $\bar{c}_v$ y $\bar{c}_p$ de la mezcla en base molar:

$$\bar{c}_v = \sum_{i=1}^{j} y_i \, \bar{c}_{v,i} \tag{12.23}$$

$$\bar{c}_p = \sum_{i=1}^{j} y_i \, \bar{c}_{p,i} \tag{12.24}$$

Es decir, los calores específicos de la mezcla $\bar{c}_p$ y $\bar{c}_v$ son promedios en fracciones molares de los respectivos calores específicos de los componentes. El cociente de calores específicos para la mezcla es $k = \bar{c}_p/\bar{c}_v$.

Cálculo de la entropía. La entropía de una mezcla se puede hallar, al igual que U y H, sumando la contribución de cada componente en la condición en que existe en la mezcla. La entropía de un gas ideal depende de dos propiedades, no sólo de la temperatura, como ocurre con la energía interna y la entalpía. Consecuentemente, para la mezcla

$$S = S_1 + S_2 + \ldots + S_j = \sum_{i=1}^{j} S_i \tag{12.25}$$

donde S_i es la entropía del componente i evaluado a la temperatura de la mezcla T y a su presión parcial p_i (o a la temperatura T y al volumen total V).

La Ec. 12.25 se puede escribir en base molar como

$$n\bar{s} = n_1 \bar{s}_1 + n_2 \bar{s}_2 + \ldots + n_j \bar{s}_j = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{s}_i \tag{12.26}$$

donde $\bar{s}$ es la entropía de la *mezcla* por mol de la misma y $\bar{s}_i$ la entropía del *componente i* por mol de *i*. Dividiendo por el número total de moles de la mezcla se obtiene una expresión para la entropía de la mezcla por mol de mezcla

$$\bar{s} = \sum_{i=1}^{j} y_i \bar{s}_i \tag{12.27}$$

Las entropías específicas $\bar{s}_i$ de las Ecs. 12.26 y 12.27 se evalúan a la temperatura de la mezcla, T, y a la presión parcial, p_i, del componente respectivo.

Empleo de la base másica. En los casos en que conviene trabajar en base másica, las expresiones anteriores se escribirían con la masa de la mezcla, m, y la masa del componente i en la mezcla, m_i, reemplazando, respectivamente, al número de moles de la mezcla, n, y al número de moles del componente i, n_i. Análogamente, la fracción másica del componente i, fm_i, reemplazaría a la fracción molar, y_i. Todas las energías internas, entalpías y entropías específicas se calcularían respecto a la unidad de masa y no con respecto a un mol como antes. El desarrollo de las expresiones adecuadas se deja como ejercicio. Utili-

zando la masa molecular de la mezcla o del componente i, según proceda, se pueden convertir los valores de base másica a molar, o a la inversa, con relaciones de la forma

$$\bar{u} = Mu, \quad \bar{h} = Mh, \quad \bar{c}_p = Mc_p, \quad \bar{c}_v = Mc_v, \quad \bar{s} = Ms \tag{12.28}$$

para la mezcla, y

$$\bar{u}_i = M_i u_i, \quad \bar{h}_i = M_i h_i, \quad \bar{c}_{p,i} = M_i c_{p,i}, \quad \bar{c}_{v,i} = M_i c_{v,i}, \quad \bar{s}_i = M_i s_i \tag{12.29}$$

para el componente i.

12.4 ANÁLISIS DE SISTEMAS QUE CONTIENEN MEZCLAS

La realización de análisis termodinámicos de sistemas compuestos por mezclas no reactivas de gases ideales no exige nuevos principios básicos. Los principios de conservación de la masa y de la energía y el segundo principio de la Termodinámica se aplican en las formas previamente establecidas. El único aspecto nuevo es la evaluación adecuada de las propiedades de las mezclas implicadas. Esto se ilustra en las dos siguientes secciones, que estudian dos clases de problemas con mezclas. En la Sec. 12.4.1 la mezcla está ya formada, y se estudian los procesos en los que no hay cambio en la composición. En la Sec. 12.4.2 se considera la formación de mezclas a partir de componentes individuales inicialmente separados.

12.4.1 PROCESOS CON MEZCLAS DE COMPOSICIÓN CONSTANTE

En esta sección se tratará el caso de las mezclas de gases ideales que experimentan procesos durante los cuales su composición permanece constante. El número de moles de cada componente presente y por tanto el de la mezcla, permanece constante a lo largo del proceso. Este caso se muestra esquemáticamente en la Fig. 12.2, en la que figuran las expresiones para U, H y S de una mezcla en los estados inicial y final de un proceso experimentado por la mezcla. De acuerdo con la discusión de la Sec. 12.3, las energías internas y entalpías específicas de los componentes se calculan a la temperatura de la mezcla. Las entropías específicas de los componentes se calculan a la temperatura de la mezcla y a la presión parcial del componente en la mezcla.

Las variaciones en la energía interna y la entalpía de la mezcla durante el proceso vienen dadas, respectivamente, por

$$U_2 - U_1 = \sum_{i=1}^{j} n_i [\bar{u}_i(T_2) - \bar{u}_i(T_1)] \tag{12.30}$$

$$H_2 - H_1 = \sum_{i=1}^{j} n_i [\bar{h}_i(T_2) - \bar{h}_i(T_1)] \tag{12.31}$$

donde T_1 y T_2 denotan las temperaturas de los estados inicial y final. Dividiendo por el número de moles de la mezcla, n, resultan las siguientes expresiones para el cambio de la energía interna o de la entalpía de un mol de mezcla:

$$\Delta\bar{u} = \sum_{i=1}^{j} y_i [\bar{u}_i(T_2) - \bar{u}_i(T_1)] \tag{12.32}$$

$$\Delta\bar{h} = \sum_{i=1}^{j} y_i [\bar{h}_i(T_2) - \bar{h}_i(T_1)] \tag{12.33}$$

De forma semejante, la variación de entropía de la mezcla es

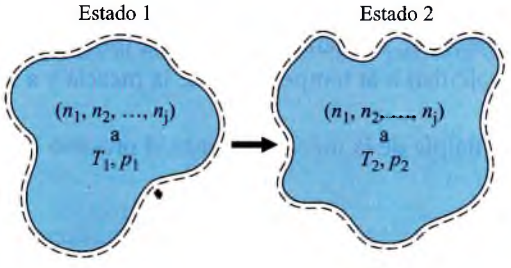
$$S_2 - S_1 = \sum_{i=1}^{j} n_i [\bar{s}_i(T_2, p_{i2}) - \bar{s}_i(T_1, p_{i1})] \tag{12.34}$$

donde p_{i1} y p_{i2} denotan, respectivamente, las presiones parciales inicial y final del componente i. Dividiendo por el número total de moles de la mezcla, la Ec. 12.34 se convierte en

$$\Delta\bar{s} = \sum_{i=1}^{j} y_i [\bar{s}_i(T_2, p_{i2}) - \bar{s}_i(T_1, p_{i1})] \tag{12.35}$$

Se pueden escribir también expresiones análogas a las de las Ecs. 12.30 a 12.35, en base másica. Esto se deja como ejercicio.

Las expresiones anteriores, que dan las variaciones de energía interna, entalpía y entropía de la mezcla, están escritas en función de las respectivas variaciones en las propiedades de los componentes. Consecuentemente, se podrían utilizar diferentes valores para asignar la entalpía específica a cada componente, porque las referencias se anularían al calcular las variaciones de entalpía de los componentes. Idénticos comentarios se pueden hacer para los casos de la energía interna y la entropía.



$$U_1 = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{u}_i(T_1) \qquad U_2 = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{u}_i(T_2)$$

$$H_1 = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{h}_i(T_1) \qquad H_2 = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{h}_i(T_2)$$

$$S_1 = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{s}_i(T_1) \qquad S_2 = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{s}_i(T_2)$$

Figura 12.2 Proceso de una mezcla de gases ideales.

Uso de tablas de gases ideales. Las cantidades $\bar{u}_i$ y $\bar{h}_i$ que aparecen en las expresiones anteriores se pueden obtener en las Tablas A-22 y A-23 para varios gases comunes considerados como gases ideales, como funciones exclusivamente de la temperatura. La Tabla A-22 para el aire las da en base *másica*. La Tabla A-23 da estas cantidades en base *molar*. Las tablas de gases ideales se pueden utilizar también para calcular la variación de entropía. Así, la variación de entropía específica del componente i que aparece en las Ecs. 12.34 y 12.35 se puede determinar con la Ec. 6.21b según

$$\Delta \bar{s}_i = \bar{s}_i^\circ(T_2) - \bar{s}_i^\circ(T_1) - \bar{R} \ln \frac{p_{i2}}{p_{i1}}$$

Puesto que la composición de la mezcla permanece constante, el cociente de las presiones parciales en esta expresión es igual al cociente de presiones de la mezcla, como se puede demostrar utilizando la Ec. 12.12

$$\frac{p_{i2}}{p_{i1}} = \frac{y_i p_2}{y_i p_1} = \frac{p_2}{p_1}$$

En consecuencia, cuando la composición es constante, la variación de la entropía específica del componente i es simplemente

$$\Delta \bar{s}_i = \bar{s}_i^\circ(T_2) - \bar{s}_i^\circ(T_1) - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{12.36}$$

donde p_1 y p_2 denotan, respectivamente, las presiones inicial y final de la *mezcla*. Los términos $\bar{s}_i^\circ$ de la Ec. 12.36 se pueden obtener como funciones de la temperatura para varios gases comunes en la Tabla A-23. La Tabla A-22 para el aire da s° frente a la temperatura.

Cálculos con calores específicos constantes. Cuando los calores específicos de los componentes $\bar{c}_{v,i}$ y $\bar{c}_{p,i}$ se consideran constantes, las variaciones de energía interna, entalpía y entropía específicas de la mezcla y sus componentes vienen dados por

$$\Delta \bar{u} = \bar{c}_v (T_2 - T_1) \qquad \Delta \bar{u}_i = \bar{c}_{v,i} (T_2 - T_1) \tag{12.37}$$

$$\Delta \bar{h} = \bar{c}_p (T_2 - T_1) \qquad \Delta \bar{h}_i = \bar{c}_{p,i} (T_2 - T_1) \tag{12.38}$$

$$\Delta \bar{s} = \bar{c}_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1}, \qquad \Delta \bar{s}_i = \bar{c}_{p,i} \ln \frac{T_2}{T_1} - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{12.39}$$

donde los calores específicos de la mezcla $\bar{c}_v$ y $\bar{c}_p$ se calculan mediante las Ecs. 12.23 y 12.24, respectivamente, empleando datos de la Tabla A-20 o de la bibliografía según convenga. La expresión para $\Delta \bar{u}$ se puede obtener formalmente sustituyendo la expresión anterior para $\Delta \bar{u}_i$ en la Ec. 12.32 y utilizando la Ec. 12.23 para simplificar el resultado. De la misma manera, las expresiones para $\Delta \bar{h}$ y $\Delta \bar{s}$ se pueden obtener sustituyendo $\Delta \bar{h}_i$ y $\Delta \bar{s}_i$ en las Ecs. 12.33 y 12.35, respectivamente, y utilizando la Ec. 12.24 para simplificar. En las ecuaciones para la variación de entropía, el cociente de presiones de la mezcla sustituye al cociente de presiones parciales según se indicó más arriba. Expresiones semejantes se pueden escribir en base másica para las variaciones de energía interna, entalpía y entropía específicas de la mezcla. Se deja como ejercicio.

El ejemplo siguiente ilustra el uso de las relaciones desarrolladas en esta sección para analizar un proceso de compresión.

Ejemplo 12.3

PROBLEMA COMPRESIÓN DE UNA MEZCLAS DE GASES IDEALES

Una mezcla de 0,15 kg de CO_2 y 0,1 kg de N_2 se comprime desde $p_1 = 1$ atm, $T_1 = 300$ K a $p_2 = 3$ atm en un proceso politrópico para el que $n = 1{,}25$. Determine **(a)** la temperatura final, en K, **(b)** el trabajo, en kJ, **(c)** el calor transferido, en kJ, **(d)** la variación de entropía de la mezcla, en kJ/K.

SOLUCIÓN

Conocido: Una mezcla de 0,15 kg de CO_2 y 0,1 kg de N_2 se comprime en un proceso politrópico para el que $n = 1{,}25$. En el estado inicial, $p_1 = 1$ atm, $T_1 = 300$ K. En el estado final, $p_2 = 3$ atm.

Se debe hallar: La temperatura final, en K, el trabajo, en kJ, el calor intercambiado, en kJ, y el cambio de entropía de la mezcla, en kJ/K.

Datos conocidos y diagramas:

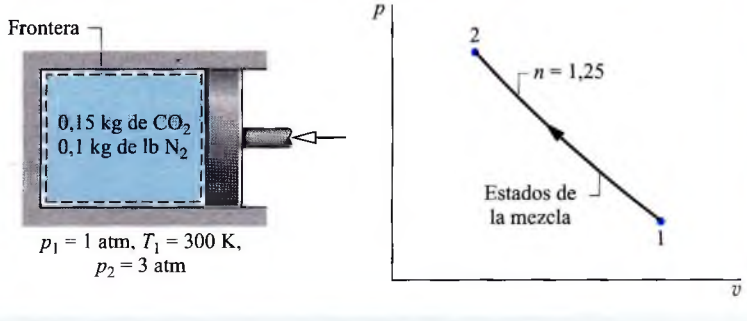


Figura E.12.3

Consideraciones e hipótesis:

1. Como se muestra en la figura adjunta, el sistema es la mezcla de CO_2 y N_2. La composición de la mezcla permanece constante durante la compresión.
2. Cada componente de la mezcla se comporta como si fuera un gas ideal que ocupase todo el volumen del sistema a la temperatura de la mezcla. El conjunto de la mezcla actúa como un gas ideal.
3. El proceso de compresión es politrópico de índice $n = 1{,}25$.
4. Las variaciones en la energía cinética y potencial entre los estados inicial y final son despreciables.

Análisis:

(a) Para un gas ideal, las temperaturas y presiones en los estados finales de un proceso politrópico están relacionados por

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(n-1)/n}$$

Sustituyendo valores

$$T_2 = 300\left(\frac{3}{1}\right)^{0,2} = 374\,\text{K}$$

(b) El trabajo de compresión viene dado por

$$W = \int_1^2 p\, dV$$

Utilizando la relación pV^n = cte. e integrando

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1 - n}$$

Con la ecuación de estado del gas ideal, esta expresión se reduce a

$$W = \frac{m(\bar{R}/M)(T_2 - T_1)}{1 - n}$$

La masa de la mezcla es $m = 0{,}15 + 0{,}1 = 0{,}25$ kg. La masa molecular aparente de la mezcla se puede calcular utilizando $M = m/n$, donde n es su número total de moles. Con la Ec. 12.1, el número de moles de CO_2 y N_2 son, respectivamente,

$$n_{CO_2} = \frac{0{,}15}{44} = 0{,}0034 \text{ kmol}, \qquad n_{N_2} = \frac{0{,}1}{28} = 0{,}0036 \text{ kmol}$$

El número total de moles de la mezcla es entonces $n = 0{,}0070$ kmol. La masa molecular aparente de la mezcla es $M = 0{,}25/0{,}0070 = 35{,}81$.

Calculando el trabajo

$$W = \frac{(0{,}25 \text{ kg})\left(\dfrac{8{,}315 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}}{35{,}81 \text{ kg/kmol}}\right)(374 \text{ K} - 300 \text{ K})}{1 - 1{,}25} = -17{,}18 \text{ kJ}$$

donde el signo menos indica que el trabajo se realiza sobre la mezcla.

(c) Con la hipótesis 4, el balance de energía del sistema cerrado se puede poner en la forma

$$Q = \Delta U + W$$

donde ΔU es la variación en energía interna de la mezcla.

La variación en la energía interna de la mezcla es igual a la suma de las variaciones de energía interna de los componentes. Con la Ec. 12.30

$$\Delta U = n_{CO_2}[\bar{u}_{CO_2}(T_2) - \bar{u}_{CO_2}(T_1)] + n_{N_2}[\bar{u}_{N_2}(T_2) - \bar{u}_{N_2}(T_1)] \quad (1)$$

Esta forma es conveniente debido a que las Tablas A-17 y A-21 dan, respectivamente, los valores de la energía interna del N_2 y CO_2 en base molar. Con los valores de estas tablas

$$\Delta U = (0{,}0034)\,(9197 - 6939) + (0{,}0036)\,(7769 - 6229) = 13{,}22 \text{ kJ}$$

Sustituyendo ΔU y W en la expresión que da Q,

$$Q = 13{,}22 - 17{,}18 = -3{,}96 \text{ kJ}$$

donde el signo menos significa que el sistema cede el calor.

(d) La variación de entropía de la mezcla es igual a la suma de las variaciones de entropía de los componentes. Con la Ec. 12.34

$$\Delta S = n_{CO_2}\Delta\bar{s}_{CO_2} + n_{N_2}\Delta\bar{s}_{N_2}$$

donde $\Delta\bar{s}_{N_2}$ y $\Delta\bar{s}_{CO_2}$ se calculan con la Ec. 12.36 y los valores de $\bar{s}^\circ$ se obtienen de la Tabla A-23. Por tanto

$$\begin{aligned}\Delta S &= 0{,}0034\left(222{,}47 - 213{,}91 - 8{,}314 \ln \frac{3}{1}\right) \quad (2)\\ &\quad + 0{,}0036\left(198{,}11 - 191{,}68 - 8{,}314 \ln \frac{3}{1}\right)\\ &= -0{,}0117 \text{ kJ/K}\end{aligned}$$

La entropía disminuye en el proceso porque es transferida desde el sistema con la cesión de calor.

1 A la vista la relativamente pequeña variación de temperatura, las variaciones en la energía interna y entropía de la mezcla se pueden calcular utilizando las relaciones para calor específico constante, Ecs. 12.37 y 12.39, respectivamente. En estas ecuaciones $\bar{c}_v$ y $\bar{c}_p$ son los calores específicos de la mezcla, obtenidos mediante las Ecs. 12.23 y 12.24 conjuntamente con los valores apropiados de los calores específicos de los componentes tomados de la Tabla A-20.

2 Puesto que la composición permanece constante, el cociente de presiones de la mezcla es igual al cociente de presiones parciales, de manera que la Ec. 12.36 se puede utilizar para calcular los cambios de entropía específica requeridos aquí.

El siguiente ejemplo muestra la aplicación de los principios de una mezcla de gases ideales para el análisis de una mezcla que se expande isoentrópicamente a través de una tobera.

Ejemplo 12.4

PROBLEMA MEZCLA DE GASES EXPANDIÉNDOSE ISOENTRÓPICAMENTE A TRAVÉS DE UNA TOBERA

Una mezcla gaseosa compuesta de CO_2 y O_2 con fracciones molares de 0,8 y 0,2, respectivamente, se expande isoentrópicamente y de forma estacionaria a través de una tobera desde 700 K, 5 atm, 3 m/s hasta una presión de salida de 1 atm. Determine (a) la temperatura en la salida de la tobera, en K, (b) los cambios de entropía del CO_2 y del O_2 desde la entrada hasta la salida, en kJ/kmol·K, (c) la velocidad de salida, en m/s.

SOLUCIÓN

Conocido: Una mezcla gaseosa consistente en CO_2 y O_2 en proporciones especificadas se expande isoentrópicamente a través de una tobera desde condiciones de entrada conocidas hasta una presión de salida dada.

Se debe hallar: La temperatura a la salida de la tobera, en K, las variaciones de entropía del CO_2 y O_2 desde la entrada hasta la salida, en kJ/kmol·K, y la velocidad de salida, en m/s.

Datos conocidos y diagramas:

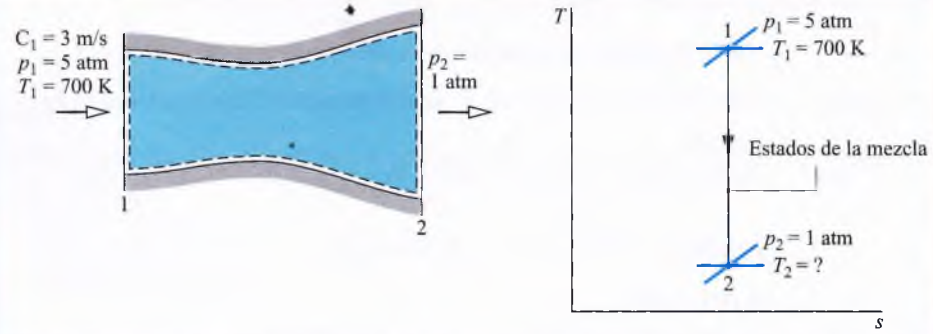


Figura E.12.4

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control que muestra la línea discontinua de la figura adjunta opera en situación estacionaria.
2. La composición de la mezcla permanece constante conforme se expande isoentrópicamente a través de la tobera. Tanto la mezcla global como sus componentes se comportan como gases ideales. El estado de cada componente se define por la temperatura y su presión parcial.
3. La variación de energía potencial entre la entrada y salida puede ignorarse.

Análisis:

(a) La temperatura a la salida se puede determinar utilizando el hecho de que la expansión sucede isoentrópicamente: $\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = 0$. Como la entropía específica de la *mezcla* no varía entre la entrada y la salida, la Ec. 12.35 se puede utilizar para escribir

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = y_{O_2}\,\Delta\bar{s}_{O_2} + y_{CO_2}\,\Delta\bar{s}_{CO_2} = 0 \qquad \text{(a)}$$

La variación en la entropía específica de cada componente se puede determinar utilizando la Ec. 12.36. Así, la Ec. (a) se transforma en

$$y_{O_2}\left[\bar{s}^\circ_{O_2}(T_2) - \bar{s}^\circ_{O_2}(T_1) - \bar{R}\ln\frac{p_2}{p_1}\right] + y_{CO_2}\left[\bar{s}^\circ_{CO_2}(T_2) - \bar{s}^\circ_{CO_2}(T_1) - \bar{R}\ln\frac{p_2}{p_1}\right] = 0$$

Reordenando

$$y_{O_2}\bar{s}^\circ_{O_2}(T_2) + y_{CO_2}\bar{s}^\circ_{CO_2}(T_2) = y_{O_2}\bar{s}^\circ_{O_2}(T_1) + y_{CO_2}\bar{s}^\circ_{CO_2}(T_1) + (y_{O_2} + y_{CO_2})\,\bar{R}\ln\frac{p_2}{p_1}$$

La suma de las fracciones molares vale la unidad, de manera que el coeficiente del último término del segundo miembro es $(y_{O_2} + y_{CO_2}) = 1$.

Introduciendo los valores dados y los valores de $\bar{s}^\circ$ para O_2 y CO_2 a $T_1 = 700$ K, de la Tabla A-23,

$$0{,}2\,\bar{s}^\circ_{O_2}(T_2) + 0{,}8\,\bar{s}^\circ_{CO_2}(T_2) = 0{,}2\,(231{,}358) + 0{,}8\,(250{,}663) + 9{,}314\ln\frac{1}{5}$$

o

$$0{,}2\,\bar{s}^\circ_{O_2}(T_2) + 0{,}8\,\bar{s}^\circ_{CO_2}(T_2) = 233{,}42\ \text{kJ/kmol·K}$$

Determinar la temperatura T_2 con la ecuación anterior exige un procedimiento iterativo. Se supone una temperatura final T_2 y se localizan los valores $\bar{s}^\circ$ para O_2 y CO_2 en la Tabla A-23. Si estos dos valores no satisfacen la ecuación, se supone otra temperatura. El procedimiento continúa hasta que se alcanza un acuerdo satisfactorio. En este caso:

para $T = 510$ K: $\quad 0{,}2\,(221{,}206) + 0{,}8\,(235{,}700) = 232{,}80$

para $T = 520$ K: $\quad 0{,}2\,(221{,}812) + 0{,}8\,(236{,}575) = 233{,}62$

Una interpolación lineal entre estos valores da $T_2 = 517{,}6$ K.

(b) La variación de la entropía específica para cada componente se puede determinar utilizando la Ec. 12.36. Para el O_2

$$\Delta\bar{s}_{O_2} = \bar{s}^\circ_{O_2}(T_2) - \bar{s}^\circ_{O_2}(T_1) - \bar{R}\ln\frac{p_2}{p_1}$$

Sustituyendo los valores de $\bar{s}^\circ$ obtenidos de la Tabla A-23

$$\Delta\bar{s}^\circ_{O_2} = 221{,}667 - 231{,}358 - 8{,}314\ln(0{,}2) = 3{,}69\ \text{kJ/kmol}\cdot\text{K}$$

Análogamente, para el CO_2 con datos de la Tabla A-23

$$\Delta\bar{s}^{\circ}_{CO_2} = \bar{s}^{\circ}_{CO_2}(T_2) - \bar{s}^{\circ}_{CO_2}(T_1) - \bar{R}\ln\frac{p_2}{p_1}$$
$$= 236{,}365 - 250{,}663 - 8{,}314\ln(0{,}2)$$
$$= 0{,}92\ \text{kJ/kmol·K}$$

(c) Reduciendo el balance de energía para el caso de un volumen de control en situación estacionaria, con una entrada y una salida,

$$0 = h_1 - h_2 + \frac{C_1^2 - C_2^2}{2}$$

donde h_1 y h_2 son la entalpía *de la mezcla* por unidad de masa de la misma, a la entrada y a la salida, respectivamente. Despejando C_2

$$C_2 = \sqrt{C_1^2 + 2(h_1 - h_2)}$$

El término $(h_1 - h_2)$ en la expresión anterior puede calcularse como

$$h_1 - h_2 = \frac{\bar{h}_1 - \bar{h}_2}{M} = \frac{1}{M}\left[y_{O_2}(\bar{h}_1 - \bar{h}_2)_{O_2} + y_{CO_2}(\bar{h}_1 - \bar{h}_2)_{CO_2}\right]$$

donde M es la masa molecular aparente de la mezcla, y las entalpías específicas molares para O_2 y CO_2 se toman de la Tabla A-23.

Con la Ec. 12.9, la masa molecular de la mezcla vale

$$M = 0{,}8\ (44) + 0{,}2\ (32) = 41{,}6\ \text{kg/kmol}$$

Entonces con los valores de la entalpía para $T_1 = 700$ K y $T_2 = 517{,}6$ K de la Tabla A-23

$$h_1 - h_2 = \frac{1}{41{,}6}[0{,}2(21{,}184 - 15{,}320) + 0{,}8(27{,}125 - 18{,}468)]$$
$$= 194{,}7\ \text{kJ/kg}$$

Finalmente,

$$C_2 = \sqrt{\left(3\ \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2 + 2\left(194{,}7\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)\left|\frac{1\ \text{kg}\cdot\text{m/s}^2}{1\ \text{N}}\right|\left|\frac{10^3\ \text{N}\cdot\text{m}}{1\ \text{kJ}}\right|} = 624\ \text{m/s}$$

---

1. Los apartados (b) y (c) pueden resolverse utilizando un c_p constante junto con las Ecs. 12.38 y 12.39. La observación de la Tabla A-20 muestra que los calores específicos de CO_2 y O_2 aumentan ligeramente con la temperatura en el intervalo de 518 a 700 K y, consecuentemente, se pueden determinar con facilidad valores constantes adecuados para los c_p de los componentes y de la mezcla. La solución de las partes (b) y (c) utilizando c_p constante se deja como ejercicio.
2. Cada componente experimenta un cambio de entropía al pasar de la entrada a la salida. El aumento de entropía del oxígeno y la disminución de entropía del CO_2 se deben a la transferencia de entropía que acompaña a la transferencia de calor del CO_2 al O_2 en la expansión por la tobera. Sin embargo, como indica la Ec. (a), no hay variación en la entropía de la *mezcla* cuando ésta se expande a través de la tobera.
3. Nótese el uso de los factores de conversión de unidades en el cálculo de C_2.

12.4.2 MEZCLA DE GASES IDEALES

Hasta aquí se han considerado mezclas ya formadas. Ahora vamos a considerar casos donde se forman mezclas de gases ideales a partir de la mezcla de gases inicialmente separados. Tal mezcla es irreversible, puesto que se forma espontáneamente, y se requiere una aporte de trabajo desde el entorno para separarlos nuevamente y devolverlos a sus respectivos estados iniciales. La irreversibilidad de la mezcla se demuestra en esta sección calculando la producción de entropía.

Tres factores contribuyen a la producción de entropía en este proceso de mezcla: (1) Los gases se encuentran inicialmente a temperaturas diferentes. (2) Los gases se encuentran inicialmente a presiones distintas. (3) Los gases son distintos. Se genera entropía cuando cualquiera de estos tres factores está presente durante un proceso de mezcla. Esto se recoge en el siguiente ejemplo en el que se estudia la mezcla de gases diferentes con temperaturas y presiones iniciales también diferentes.

Ejemplo 12.5

PROBLEMA MEZCLA ADIABÁTICA A VOLUMEN CONSTANTE

Dos depósitos rígidos y aislados están conectados por una válvula. Inicialmente 0,79 kmol de nitrógeno a 2 atm y 250 K llenan uno de los depósitos. El otro contiene 0,21 kmol de oxígeno a 1 atm y 300 K. La válvula se abre y los gases se mezclan hasta alcanzar el estado de equilibrio final. Durante este proceso no hay intercambio de calor o trabajo entre el contenido de los depósitos y el entorno. Determine **(a)** la temperatura final de la mezcla, en K, **(b)** la presión final de la mezcla, en atm, **(c)** la cantidad de entropía generada en el proceso de mezcla, en kJ/K.

SOLUCIÓN

Conocido: Nitrógeno y oxígeno, inicialmente separados a diferentes temperaturas y presiones, se mezclan sin interacción con el entorno hasta que alcanzan un estado final de equilibrio.

Se debe hallar: La temperatura final de la mezcla, en K, la presión final de la mezcla, en atm, y la entropía generada durante la mezcla, en kJ/K.

Datos conocidos y diagramas:

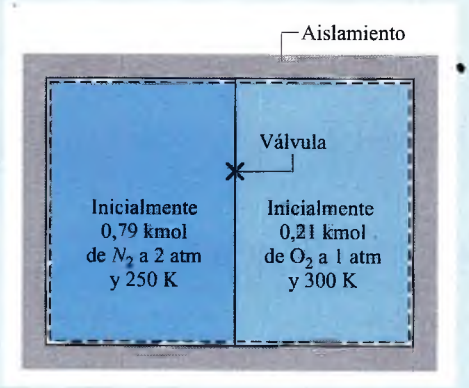


Figura E.12.5

Consideraciones e hipótesis:

1. El sistema está formado por el conjunto de N_2 y O_2.
2. Tanto los gases separados como la mezcla se comportan como gases ideales. Cada componente de la mezcla ocupa todo el volumen y tiene la temperatura de la mezcla.
3. No hay intercambios de calor o trabajo con el exterior, ni variaciones en las energías cinética y potencial

Análisis:

(a) La temperatura final de la mezcla se puede determinar por balance de energía. Con la hipótesis 3, el balance de energía del sistema cerrado se reduce a

$$\Delta U = \cancel{Q}^{0} - \cancel{W}^{0} \qquad \text{o bien} \qquad U_2 - U_1 = 0$$

La energía interna inicial del sistema, U_1, es igual a la suma de las energías internas de los dos gases separados

$$U_1 = n_{N_2}\bar{u}_{N_2}(T_{N_2}) + n_{O_2}\bar{u}_{O_2}(T_{O_2})$$

donde $T_{N_2} = 250$ K y $T_{O_2} = 300$ K son las temperatura iniciales del nitrógeno y del oxígeno. La energía interna final del sistema, U_2, es igual a la suma de las energías internas de los dos gases calculadas a la temperatura final de la mezcla T_2:

$$U_2 = n_{N_2}\bar{u}_{N_2}(T_2) + n_{O_2}\bar{u}_{O_2}(T_2)$$

Agrupando las tres últimas ecuaciones

$$n_{N_2}[\bar{u}_{N_2}(T_2) - \bar{u}_{N_2}(T_{N_2})] + n_{O_2}[\bar{u}_{O_2}(T_2) - \bar{u}_{O_2}(T_{O_2})] = 0$$

La temperatura T_2 se puede determinar utilizando los datos de la energía interna específica de las Tablas A-23 y mediante un procedimiento iterativo como el empleado en el apartado (a) del Ejemplo 12.4. Sin embargo, puesto que los calores específicos del N_2 y O_2 varían poco en el intervalo de 250 a 300 K, la solución se puede obtener con exactitud utilizando calores específicos constantes. Por tanto, la ecuación anterior pasa a ser

$$n_{N_2}\bar{c}_{v,N_2}(T_2 - T_{N_2}) + n_{O_2}\bar{c}_{v,O_2}(T_2 - T_{O_2}) = 0$$

Despejando T_2

$$T_2 = \frac{n_{N_2}\bar{c}_{v,N_2}T_{N_2} + n_{O_2}\bar{c}_{v,O_2}T_{O_2}}{n_{N_2}\bar{c}_{v,N_2} + n_{O_2}\bar{c}_{v,O_2}}$$

Seleccionando los valores de c_v del N_2 y del O_2 de la Tabla A-20 correspondientes al promedio de las temperaturas iniciales de ambos gases, 275 K, y utilizando las masas moleculares respectivas para pasar a base molar

$$\bar{c}_{v,N_2} = \left(28{,}02\ \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\right)\left(0{,}742\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right) = 20{,}79\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}$$

$$\bar{c}_{v,O_2} = \left(32{,}0\ \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\right)\left(0{,}655\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right) = 20{,}96\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de T_2,

$$T_2 = \frac{(0{,}79\ \text{kmol})\left(20{,}79\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\right)(250\ \text{K}) + (0{,}21\ \text{kmol})\left(20{,}96\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\right)(300\ \text{K})}{(0{,}79\ \text{kmol})\left(20{,}79\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\right) + (0{,}21\ \text{kmol})\left(20{,}96\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\right)}$$

$$= 250\ \text{K}$$

(b) La presión final de la mezcla, p_2 se puede determinar utilizando la ecuación de estado del gas ideal, $p_2 = n\bar{R}T_2/V$, donde n es el número total de moles de la mezcla y V es el volumen total ocupado por ella. El volumen V es la suma de los volúmenes de los dos depósitos obtenidos con la ecuación de estado del gas ideal:

$$V = \frac{n_{N_2}\bar{R}T_{N_2}}{p_{N_2}} + \frac{n_{O_2}\bar{R}T_{O_2}}{p_{O_2}}$$

donde $p_{N_2} = 2$ atm es la presión inicial del nitrógeno y $p_{O_2} = 1$ atm la del oxígeno. Combinando resultados y operando

$$p_2 = \frac{(n_{N_2} + n_{O_2})T_2}{\left(\dfrac{n_{N_2}T_{N_2}}{p_{N_2}} + \dfrac{n_{O_2}T_{O_2}}{p_{O_2}}\right)}$$

Sustituyendo valores

$$p_2 = \frac{(1{,}0 \text{ kmol})(260 \text{ K})}{\left[\dfrac{(0{,}79 \text{ kmol})(250 \text{ K})}{2 \text{ atm}} + \dfrac{(0{,}21 \text{ kmol})(300 \text{ K})}{1 \text{ atm}}\right]}$$
$$= 1{,}61 \text{ atm}$$

(c) Simplificando el balance de entropía para un sistema cerrado

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b + \sigma$$

donde el término de transferencia de entropía desaparece en los procesos adiabáticos de mezcla. La entropía inicial del sistema, S_1, es la suma de las entropías de los gases en los estados iniciales respectivos:

$$S_1 = n_{N_2}\bar{s}_{N_2}(T_{N_2}, p_{N_2}) + n_{O_2}\bar{s}_{O_2}(T_{O_2}, p_{O_2})$$

La entropía final del sistema, S_2, es la suma de las entropías de los componentes individuales evaluadas a la temperatura final de la mezcla y la presión parcial del componente en la mezcla:

$$S_2 = n_{N_2}\bar{s}_{N_2}(T_2, y_{N_2}p_2) + n_{O_2}\bar{s}_{O_2}(T_2, y_{O_2}p_2)$$

Agrupando las tres últimas ecuaciones,

$$\sigma = n_{N_2}[\bar{s}_{N_2}(T_2, y_{N_2}p_2) - \bar{s}_{N_2}(T_{N_2}, p_{N_2})] +$$
$$+ n_{O_2}[\bar{s}_{O_2}(T_2, y_{O_2}p_2) - \bar{s}_{O_2}(T_{O_2}, p_{O_2})]$$

Evaluando la variación de entropía específica de cada gas en términos del calor específico constante, $\bar{c}_p$, resulta

$$\sigma = n_{N_2}\left(\bar{c}_{p,N_2}\ln\frac{T_2}{T_{N_2}} - \bar{R}\ln\frac{y_{N_2}p_2}{p_{N_2}}\right) +$$
$$+ n_{O_2}\left(\bar{c}_{p,O_2}\ln\frac{T_2}{T_{O_2}} - \bar{R}\ln\frac{y_{O_2}p_2}{p_{O_2}}\right)$$

Los valores necesarios de $\bar{c}_p$ se pueden obtener sumando $\bar{R}$ a los valores de $\bar{c}_v$ encontrados previamente (Ec. 3.45)

$$\bar{c}_{p,N_2} = 29{,}10\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}, \qquad \bar{c}_{p,O_2} = 29{,}27\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}$$

Puesto que el número total de moles de la mezcla es $n = 0{,}79 + 0{,}21 = 1{,}0$, las fracciones molares de ambos gases son $y_{N_2} = 0{,}79$ e $y_{O_2} = 0{,}21$.

Sustituyendo valores en la expresión de σ da

$$\sigma = 0{,}79\ \text{kmol}\left[29{,}10\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\ln\left(\frac{260\ \text{K}}{250\ \text{K}}\right) - 8{,}314\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\ln\left(\frac{(0{,}79)(1{,}61\ \text{atm})}{2\ \text{atm}}\right)\right] +$$

$$+ 0{,}21\ \text{kmol}\left[29{,}27\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\ln\left(\frac{260\ \text{K}}{300\ \text{K}}\right) - 8{,}314\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\ln\left(\frac{(0{,}21)(1{,}61\ \text{atm})}{1\ \text{atm}}\right)\right]$$

$$= 4{,}89\ \text{kJ/K}$$

1

1 Se genera entropía cuando se mezclan diferentes gases con temperaturas y presiones iniciales también diferentes.

En el siguiente ejemplo consideraremos un volumen de control en estado estacionario al que entran dos flujos para mezclarse y salir como uno solo.

Ejemplo 12.6

PROBLEMA MEZCLA ADIABÁTICA DE DOS CORRIENTES

Se mezclan 100 m^3/min de aire seco a 32°C y 1 bar con una corriente de oxígeno (O_2) a 127°C y 1 bar para formar una corriente de mezcla a 47°C y 1 bar. La mezcla es adiabática y estacionaria. Los efectos en la energía cinética y potencial pueden despreciarse. Determine **(a)** los flujos másicos del aire seco y del oxígeno, en kg/min, **(b)** las fracciones molares del aire seco y del oxígeno en la mezcla de salida, y **(c)** la entropía generada por unidad de tiempo, en kJ/K por min.

SOLUCIÓN

Conocido: 100 m^3/min de aire seco a 32°C y 1 bar se mezclan adiabáticamente y en situación estacionaria con una corriente de oxígeno a 127°C y 1 bar para formar una corriente de mezcla a 47°C y 1 bar.

Se debe hallar: Los flujos másicos del aire seco y del oxígeno, en kg/min, las fracciones molares de ambos gases en la mezcla resultante, y la entropía generada por unidad de tiempo, en kJ/K por min.

Datos conocidos y diagramas:

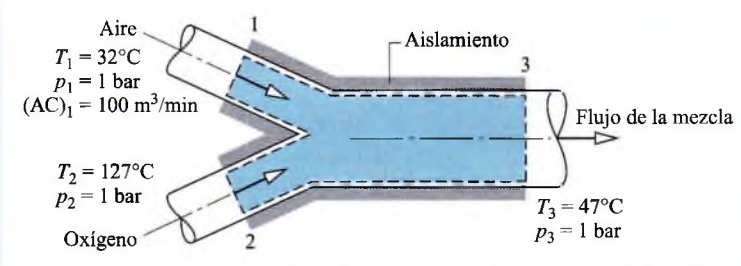


Figura E.12.6

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control identificado por la línea de trazos en la figura anterior opera de modo estacionario.
2. No hay calor intercambiado con el exterior.
3. Los efectos en las energías cinética y potencial pueden despreciarse, y $\dot{W}_{vc} = 0$.
4. Los gases de entrada se pueden considerar ideales, así como la mezcla de salida.
5. El aire seco se trata como una sustancia pura.

Análisis:

(a) El flujo másico de aire seco que entra al volumen de control se puede determinar con el caudal volumétrico dado $(AC)_1$

$$\dot{m}_{a1} = \frac{(AC)_1}{v_{a1}}$$

donde v_{a1} es el volumen específico del aire en 1. Utilizando la ecuación de estado del gas ideal,

$$v_{a1} = \frac{(\bar{R}/M_a)T_1}{p_1} = \frac{\left(\dfrac{8314\ \text{N}\cdot\text{m}}{28{,}97\ \text{kg}\cdot\text{K}}\right)(305\ \text{K})}{10^5\ \text{N/m}^2} = 0{,}875\ \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

El flujo másico de aire seco es por tanto

$$\dot{m}_{a1} = \frac{100\ \text{m}^3/\text{min}}{0{,}875\ \text{m}^3/\text{kg}} = 114{,}29\ \frac{\text{kg}}{\text{min}}$$

El flujo másico de oxígeno se puede determinar utilizando los balances de masa y energía. En situación estacionaria, las cantidades de aire seco y oxígeno contenidas en el volumen de control no varían. Así, los flujos másicos de entrada y salida para cada componente individual son iguales. Es decir,

$$\dot{m}_{a1} = \dot{m}_{a3} \qquad \text{(aire seco)}$$

$$\dot{m}_{o2} = \dot{m}_{o3} \qquad \text{(oxígeno)}$$

Utilizando las hipótesis 1-3 conjuntamente con las anteriores relaciones entre flujos másicos, el balance de energía se reduce a

$$0 = \dot{m}_a h_a(T_1) + \dot{m}_o h_o(T_2) - [\dot{m}_a h_a(T_3) + \dot{m}_o h_o(T_3)]$$

donde $\dot{m}_a$ y $\dot{m}_o$ representan los flujos másicos de aire seco y de oxígeno, respectivamente. La entalpía de la mezcla en la salida se calcula sumando las contribuciones de aire y oxígeno en sus condiciones respectivas en la mezcla. Despejando $\dot{m}_o$,

$$\dot{m}_o = \dot{m}_a \left[\frac{h_a(T_3) - h_a(T_1)}{h_o(T_2) - h_o(T_3)}\right]$$

Las entalpías específicas se pueden obtener de las Tablas A-22 y A-23. Puesto que la Tabla A-23 da los valores de entalpía en base molar, la masa molecular del oxígeno se coloca en el denominador para convertir la entalpía molar a base másica

$$\dot{m}_o = \frac{(114{,}29\ \text{kg/min})\,(320{,}29\ \text{kJ/kg} - 305{,}22\ \text{kJ/kg})}{\left(\dfrac{1}{32\ \text{kg/kmol}}\right)(11\,711\ \text{kJ/kmol} - 9325\ \text{kJ/kmol})}$$

$$= 23{,}1\ \frac{\text{kg}}{\text{min}}$$

(b) Para obtener las fracciones molares del aire seco y del oxígeno en la mezcla resultante, hay que convertir primero los flujos másicos a flujos molares utilizando las masas moleculares respectivas

$$\dot{n}_a = \frac{\dot{m}_a}{M_a} = \frac{114{,}29 \text{ kg/min}}{28{,}97 \text{ kg/kmol}} = 3{,}95 \text{ kmol/min}$$

$$\dot{n}_o = \frac{\dot{m}_o}{M_o} = \frac{23{,}1 \text{ kg/min}}{32 \text{ kg/kmol}} = 0{,}72 \text{ kmol/min}$$

donde $\dot{n}$ denota el flujo molar. El flujo molar de la mezcla $\dot{n}$ es la suma

$$\dot{n} = \dot{n}_a + \dot{n}_o = 3{,}95 + 0{,}72 = 4{,}67 \text{ kmol/min}$$

Las fracciones molares del aire y del oxígeno son, respectivamente,

$$y_a = \frac{\dot{n}_a}{\dot{n}} = \frac{3{,}95}{4{,}67} = 0{,}846 \qquad \text{y} \qquad y_o = \frac{\dot{n}_o}{\dot{n}} = \frac{0{,}72}{4{,}67} = 0{,}154$$

(c) Para el volumen de control en estado estacionario, el balance de entropía se reduce a

$$0 = \dot{m}_a s_a(T_1, p_1) + \dot{m}_o s_o(T_2, p_2) - [\dot{m}_a s_a(T_3, y_a p_3) + \dot{m}_o s_o(T_3, y_o p_3)] + \dot{\sigma}$$

La entropía específica de cada componente en la mezcla gaseosa ideal resultante se calcula a su presión parcial en la mezcla y a la temperatura de la mezcla. Despejando $\dot{\sigma}$

$$\dot{\sigma} = \dot{m}_a [s_a(T_3, y_a p_3) - s_a(T_1, p_1)] + \dot{m}_o [s_o(T_3, y_o p_3) - s_o(T_2, p_2)]$$

Puesto que $p_1 = p_3$, la variación de entropía específica del aire seco es

$$s_a(T_3, y_a p_3) - s_a(T_1, p_1) = s_a^\circ(T_3) - s_a^\circ(T_1) - \frac{\bar{R}}{M_a} \ln \frac{y_a p_3}{p_1}$$

$$= s_a^\circ(T_3) - s_a^\circ(T_1) - \frac{\bar{R}}{M_a} \ln y_a$$

Los términos s_a° se calculan mediante la Tabla A-22. Del mismo modo, ya que $p_2 = p_3$, la variación de entropía específica del oxígeno es

$$s_o(T_3, y_o p_3) - s_o(T_2, p_2) = \frac{1}{M_o} \left[\bar{s}_o^\circ(T_3) - \bar{s}_o^\circ(T_2) - \bar{R} \ln y_o \right]$$

Los términos $\bar{s}_o^\circ$ se calculan mediante la Tabla A-23. Nótese el uso de las masas moleculares M_a y M_o en las dos últimas ecuaciones para obtener, en base másica, las variaciones de entropía respectivos.

La expresión para la generación de entropía por unidad de tiempo pasa a ser

$$\dot{\sigma} = \dot{m}_a \left[s_a^\circ(T_3) - s_a^\circ(T_1) - \frac{\bar{R}}{M_a} \ln y_a \right] + \frac{\dot{m}_o}{M_o} \left[\bar{s}_o^\circ(T_3) - \bar{s}_o^\circ(T_2) - (\bar{R} \ln y_a) \right]$$

Sustituyendo valores,

$$\dot{\sigma} = \left(114{,}29 \frac{\text{kg}}{\text{min}}\right) \left[1{,}7669 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} - 1{,}71865 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} - \left(\frac{8{,}314}{28{,}97} \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right) \ln 0{,}846\right]$$

$$+ \left(\frac{23{,}1}{32} \frac{\text{kg/min}}{\text{kg/kmol}}\right) \left[207{,}112 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} - 213{,}765 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} - \left(8{,}314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}\right) \ln 0{,}154\right]$$

$$= 17{,}42 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{min}}$$

1. Este cálculo se basa en que el aire seco se considera como una sustancia pura monocomponente. Sin embargo, puesto que el oxígeno es un componente del aire seco (Tabla 12.1), su fracción molar *real* en la mezcla a la salida es mayor que la dada aquí.
2. La entropía se genera cuando gases diferentes, inicialmente a distinta temperatura, se mezclan.

APLICACIÓN A LA PSICROMETRÍA

El resto de este capítulo se dedica al estudio de sistemas que contienen mezclas de aire seco y vapor de agua. También puede estar presente una fase condensada de agua. El conocimiento del comportamiento de tales sistemas es esencial para el análisis y diseño de dispositivos de aire acondicionado, torres de refrigeración y procesos industriales que exijan un fuerte control del contenido en vapor de agua del aire. El estudio de sistemas consistentes en aire seco y agua se conoce como ***psicrometría***. *psicrometría*

12.5 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA PSICROMETRÍA

El objeto de esta sección es introducir algunos principios y definiciones importantes utilizados en el estudio de los sistemas compuestos de aire seco y agua.

12.5.1 AIRE HÚMEDO

El término ***aire húmedo*** se refiere a una mezcla de aire seco y vapor de agua en la cual el aire seco se trata como si fuera un componente puro. Como se puede comprobar mediante los datos adecuados de propiedades, la mezcla global y cada uno de sus componentes se comportan como un gas ideal en las condiciones que se van a considerar. Consecuentemente, se aplican los conceptos desarrollados previamente para mezclas de gases ideales. *aire húmedo*

En la Fig. 12.3 se muestra un sistema cerrado consistente en aire húmedo que ocupa un volumen V a la presión p y a la temperatura T de la mezcla. La mezcla en su conjunto se supone que obedece la ley de los gases ideales. Así

$$p = \frac{n\bar{R}T}{V} = \frac{m(\bar{R}/M)T}{V} \tag{12.40}$$

donde n, m y M designan, respectivamente, los moles, la masa y el peso molecular de la mezcla. Cada componente de la mezcla se considera que actúa como si existiera él solo en el volumen V a la temperatura T de la mezcla y ejerciera una parte de la presión. La presión de la mezcla es la suma de las presiones parciales del aire seco y del vapor de agua. Utilizando la ecuación de estado de los gases ideales, las presiones parciales p_a y p_v del aire seco y del vapor de agua son, respectivamente,

$$p_a = \frac{n_a\bar{R}T}{V} = \frac{m_a(\bar{R}/M_a)T}{V}, \qquad p_v = \frac{n_v\bar{R}T}{V} = \frac{m_v(\bar{R}/M_v)T}{V} \tag{12.41}$$

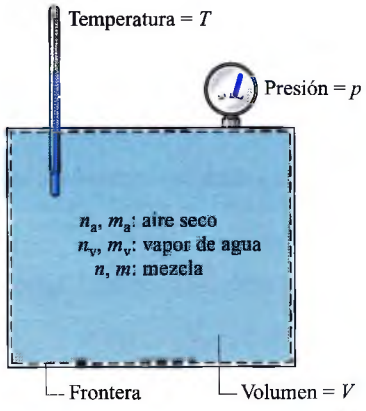


Figura 12.3 Mezcla de aire seco y vapor de agua.

donde n_a y n_v denotan los moles de aire seco y de vapor de agua, respectivamente; y m_a, m_v, M_a y M_v las masas y pesos moleculares respectivos. La cantidad de vapor de agua presente es normalmente mucho menor que la de aire seco. En consecuencia, los valores de n_v, m_v y p_v son pequeños con relación a los de n_a, m_a y p_a.

Un estado típico de vapor de agua en el aire húmedo se muestra en la Fig. 12.4. En este estado, fijado por la presión parcial p_v y la temperatura de la mezcla T, el vapor está sobrecalentado. Cuando la presión parcial del vapor de agua es la de saturación del agua a la temperatura de la mezcla, p_g en la Fig. 12.4, se dice que la mezcla es *saturada*. El ***aire saturado*** es una mezcla de aire seco y vapor de agua saturado. La cantidad de vapor de agua en el aire húmedo varía desde cero en el aire seco hasta un máximo, que depende de la presión y la temperatura, cuando la mezcla está saturada.

12.5.2 HUMEDAD ESPECÍFICA, HUMEDAD RELATIVA Y ENTALPÍA DE MEZCLA

La composición de una muestra dada de aire húmedo se puede describir de varias maneras diferentes. La mezcla se puede describir en términos de los moles de aire seco y de vapor de agua presentes o en términos de sus fracciones molares respectivas. Alternativamente, se puede especificar la masa de aire seco y de vapor de agua, o sus respectivas fracciones

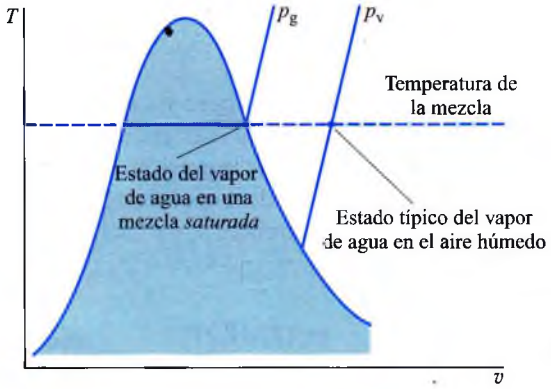


Figura 12.4 Diagrama T-v del vapor de agua en una mezcla aire-agua.

másicas. La composición se puede indicar también por medio de la ***humedad específica*** ω, definida como el cociente entre las masas de vapor de agua y de aire seco.

$$\omega = \frac{m_v}{m_a} \tag{12.42}$$

humedad específica

La humedad específica se puede expresar en función de las presiones parciales y de los pesos moleculares despejando m_a y m_v de las Ecs. 12.41, respectivamente, y sustituyendo en la Ec. 12.42 las expresiones resultantes para obtener

$$\omega = \frac{m_v}{m_a} = \frac{M_v p_v V/\bar{R}T}{M_a p_a V/\bar{R}T} = \frac{M_v p_v}{M_a p_a}$$

Sustituyendo $p_a = p - p_v$ y teniendo en cuenta que el cociente entre los pesos moleculares del agua y el aire seco vale aproximadamente 0,622, esta expresión se puede escribir

$$\omega = 0{,}622 \frac{p_v}{p - p_v} \tag{12.43}$$

La composición del aire húmedo se puede describir también en términos de la ***humedad relativa*** ϕ, definida como el cociente de la fracción molar del vapor de agua y_v en una muestra de aire húmedo determinada y la fracción molar $y_{v,sat}$ en una muestra de aire húmedo saturado a la misma temperatura y presión de la mezcla

humedad relativa

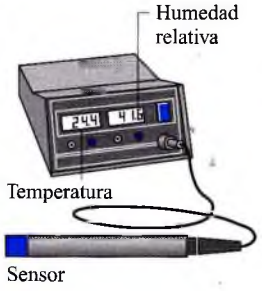
$$\phi = \frac{y_v}{y_{v,\,sat}}\Bigg)_{T,p}$$

Puesto que $p_v = y_v p$ y $p_g = y_{v,sat} p$, esto se puede poner alternativamente como

$$\phi = \frac{p_v}{p_g}\Bigg)_{T,p} \tag{12.44}$$

Las presiones de la expresión anterior aparecen indicadas en la Fig. 12.4.

Las humedades específica y relativa se pueden medir experimentalmente. La humedad específica se puede determinar mediante un *higrómetro* en el que se expone una muestra de aire húmedo a sustancias químicas apropiadas hasta que toda la humedad presente es absorbida. La cantidad de vapor de agua absorbida se determina pesando los agentes químicos. Pueden obtenerse registros continuos de la humedad relativa por medio de transductores eléctricos consistentes en elementos resistivos o capacitivos cuya característica eléctrica cambian con la humedad relativa.



Cálculo de *H*, *U* y *S*. Los valores de U, H y S del aire húmedo se pueden obtener sumando la contribución de cada componente en las condiciones en que existe en la mezcla. Por ejemplo, la entalpía de una determinada muestra de aire húmedo vale

$$H = H_a + H_v = m_a h_a + m_v h_v \tag{12.45}$$

Dividiendo la Ec. 12.45 por m_a y utilizando la humedad específica se obtiene la entalpía específica, o ***entalpía de la mezcla*** *por unidad de masa del aire seco*

entalpía de la mezcla

$$\frac{H}{m_a} = h_a + \frac{m_v}{m_a} h_v = h_a + \omega h_v \tag{12.46}$$

Las entalpías del aire seco y del vapor de agua que figuran en la Ec. 12.46 se determinan a la temperatura de la mezcla. Para calcular la energía interna del aire húmedo se puede utilizar un enfoque similar al utilizado para calcular la entalpía.

Si se consultan las tablas del vapor de agua o el diagrama de Mollier para el agua, se comprueba que la entalpía del vapor de agua sobrecalentado a bajas presiones de vapor está muy próxima a la del vapor saturado a la temperatura que se encuentre la mezcla. Por tanto, la entalpía del vapor de agua h_v en la Ec. 12.46 se puede tomar como h_g a la temperatura dada. Es decir,

$$h_v \approx h_g(T) \tag{12.47}$$

Esta aproximación se utiliza en el resto del capítulo. Los valores de entalpía para el vapor de agua como gas ideal (Tabla A-23) no se usan para obtener h_v ya que el valor cero asignado a la entalpía difiere del asignado en las tablas de vapor. Esta diferencia en las referencias puede inducir a error al estudiar sistemas que contengan a la vez vapor de agua y una fase sólida o líquida del agua. La entalpía del aire seco, h_a, se puede obtener de la correspondiente tabla de gas ideal, Tabla A-22, ya que el aire es gas en todos los estados considerados y el modelo de gas ideal en estos estados es una buena aproximación.

En el cálculo de la entropía del aire húmedo, la contribución de cada componente se determina a la temperatura de la mezcla y a la presión parcial del componente en la mezcla. Utilizando la Ec. 6.19, se puede mostrar fácilmente que la entropía específica del vapor de agua viene dada por $s_v(T, p_v) = s_g(T) - R \ln \phi$, donde s_g es la entropía específica del vapor saturado a la temperatura T en las tablas de vapor de agua y ϕ es la humedad relativa.

12.5.3 TRATAMIENTO DEL AIRE HÚMEDO EN CONTACTO CON AGUA LÍQUIDA

Hasta aquí nuestro estudio de psicrometría se ha efectuado como una aplicación de los principios de las mezclas de gases ideales desarrollada en la primera parte de este capítulo. Sin embargo, muchos sistemas de interés están compuestos de aire húmedo en contacto con agua en fase líquida (o sólida). Estudiar estos sistemas exige consideraciones adicionales.

La Fig. 12.5 muestra un recipiente que contiene agua líquida por encima de la cual hay aire húmedo. Si no se permiten otras interacciones con el entorno, el líquido se evaporará hasta que la fase gaseosa se sature y el sistema alcance un estado de equilibrio. Para muchas aplicaciones de ingeniería, los sistemas consistentes en aire húmedo en *equilibrio* con una fase líquida de agua se pueden describir de forma sencilla y exacta con las siguientes idealizaciones: (1) El aire seco y el vapor de agua se comportan como gases ideales independientes. (2) El equilibrio entre las fases líquida y gaseosa del agua no se ve perturbado de forma apreciable por la presencia del aire. En consecuencia, la presión parcial del vapor de agua es igual a la presión de saturación del agua correspondiente a la temperatura de la mezcla. Consideraciones semejantes se pueden aplicar a sistemas consistentes en mezclas

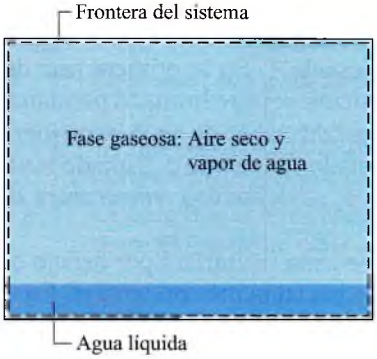
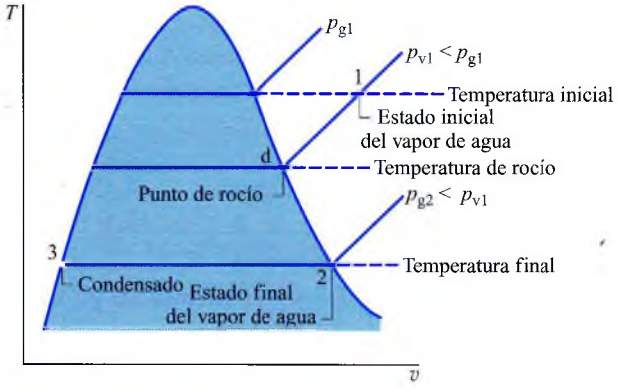


Figura 12.5 Sistema formado por aire húmedo en contacto con agua líquida

de aire húmedo en equilibrio con agua sólida. Realmente, la presencia del aire altera la presión parcial del vapor respecto de la presión de saturación en una pequeña cantidad cuya magnitud se calcula en la Sec. 14.6.

12.5.4 PUNTO DE ROCÍO

Un aspecto relevante del comportamiento del aire húmedo es que puede ocurrir una condensación parcial del vapor de agua cuando se reduce la temperatura. Este fenómeno se observa habitualmente en la condensación de vapor sobre las ventanas en invierno y sobre las tuberías que transportan agua fría. La formación del rocío sobre la hierba es otro ejemplo familiar. Para estudiar esto, considérese un sistema cerrado consistente en una muestra



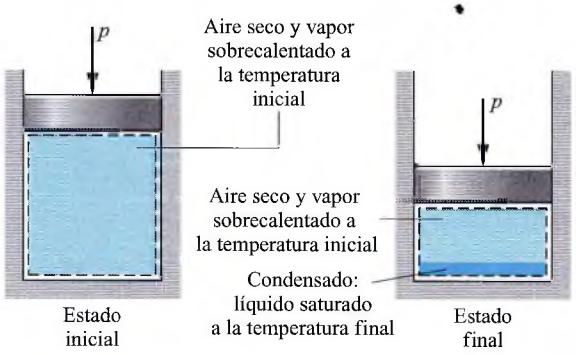


Figura 12.6 Estados del agua para aire húmedo enfriado a presión constante.

de aire húmedo enfriado a presión *constante*, tal y como se presenta en la Fig. 12.6. El diagrama de propiedades que se da en esta figura identifica los estados del vapor de agua. Inicialmente el vapor de agua está sobrecalentado en el estado 1. En la primera fase del proceso de enfriamiento tanto la presión como la composición del aire húmedo permanecen constantes. Por tanto, ya que $p_v = y_v p$, la *presión parcial* del vapor de agua permanece constante, y el vapor de agua se enfría a p_v constante del estado 1 al estado d, llamado *punto de rocío*. La temperatura de saturación correspondiente a p_v se denomina ***temperatura de rocío***. Esta temperatura se señala en la Fig. 12.6.

temperatura de rocío

En la parte siguiente del proceso de enfriamiento, el sistema se enfriará por debajo de la temperatura de rocío y parte del vapor de agua presente inicialmente condensará. En el estado final, el sistema estará compuesto por una fase gaseosa de aire húmedo y agua líquida en equilibrio con ella. El vapor que permanece se puede considerar saturado a la temperatura final, estado 2 de la Fig. 12.6, con una presión parcial igual a la presión de saturación p_{g2} correspondiente a esta temperatura. El condensado será líquido saturado a la temperatura final, estado 3 de la Fig. 12.6. Note que la presión parcial del vapor de agua en el estado final, p_{g2}, es menor que su valor inicial, p_v. La presión parcial disminuye porque la fracción molar del vapor de agua presente en el estado final es menor que la inicial debido a la condensación.

En los siguientes dos ejemplos veremos el empleo de varias propiedades psicrométricas introducidas previamente. Los ejemplos consideran, respectivamente, el enfriamiento de aire húmedo a presión constante y a volumen constante.

Ejemplo 12.7

PROBLEMA ENFRIAMIENTO DE AIRE HÚMEDO A PRESIÓN CONSTANTE

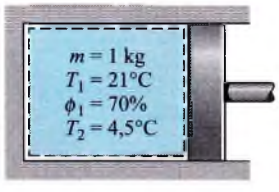
Una muestra de 1 kg de aire húmedo inicialmente a 21°C, 1 atm y 70% de humedad relativa se enfría a 4,5°C manteniendo constante la presión. Determine **(a)** la humedad específica inicial, **(b)** la temperatura de rocío, en °C, **(c)** la cantidad de agua que se condensa, en kg.

SOLUCIÓN

Conocido: Una muestra de 1 kg de aire húmedo se enfría a una presión constante de la mezcla, de 1 atm desde 21°C hasta 4,5°C. La humedad relativa inicial es del 70%.

Se debe hallar: La humedad específica inicial, la temperatura de rocío, en °C, y la cantidad de agua que se condensa, en kg.

Datos conocidos y diagramas:



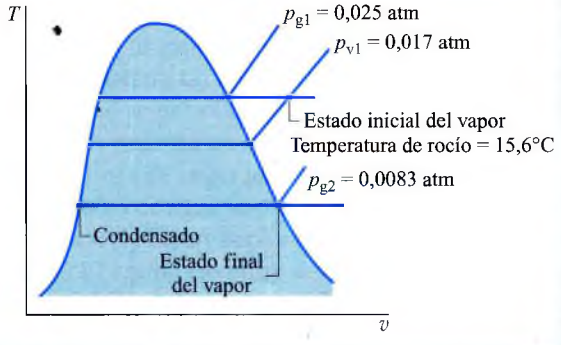


Figura E.12.7

Consideraciones e hipótesis:

1. La muestra de 1 kg de aire húmedo se toma como un sistema cerrado. La presión del sistema permanece constante a 1 atm.
2. La fase gaseosa presente se puede tratar como una mezcla de gases ideales. Cada componente de la mezcla se comporta como un gas ideal que existiera solo y ocupara todo el volumen de la fase gaseosa a la temperatura de la mezcla.
3. Cuando el agua está presente en fase líquida, el vapor de agua existe como vapor saturado a la temperatura del sistema. El líquido presente es líquido saturado a la temperatura del sistema.

Análisis:

(a) La humedad específica inicial se puede calcular con la Ec. 12.43. Ésta requiere la presión parcial del vapor de agua p_{v1} que se puede encontrar a partir de la humedad relativa dada y de p_g que aparece en la Tabla A-2 a 21°C.

$$p_{v1} = \phi p_g = (0{,}7)(0{,}025 \text{ atm}) = 0{,}017 \text{ atm}$$

Sustituyendo valores en la Ec. 12.43

$$\omega_1 = 0{,}622\left(\frac{0{,}017}{1-0{,}017}\right) = 0{,}011\frac{\text{kg (vapor)}}{\text{kg (aire seco)}}$$

(b) La temperatura de rocío es la de saturación correspondiente a su presión parcial, p_{v1}. Interpolando en la Tabla A-2 se obtiene $T = 15{,}6$°C. Esta temperatura de rocío se representa en la figura de propiedades adjunta.

(c) La cantidad de condensado, m_w, es igual a la diferencia entre la cantidad inicial de vapor de agua en la muestra, m_{v1}, y la cantidad final de vapor de agua, m_{v2}. Es decir,

$$m_w = m_{v1} - m_{v2}$$

Para calcular m_{v1} hay que tener en cuenta que el sistema consiste inicialmente en 1 kg de aire seco y vapor de agua, de manera que 1 kg = $m_a + m_{v1}$, donde m_a es la masa de aire seco presente en la muestra. Con $\omega_1 = m_{v1}/m_a$ resulta

$$1 \text{ kg} = \frac{m_{v1}}{\omega_1} + m_{v1} = m_{v1}\left(\frac{1}{\omega_1} + 1\right)$$

Despejando m_{v1},

$$m_{v1} = \frac{1 \text{ kg}}{(1/\omega_1) + 1}$$

Sustituyendo el valor de ω_1 determinado en el apartado (a),

$$m_{v1} = \frac{1 \text{ kg}}{(1/0{,}011) + 1} = 0{,}0109 \text{ kg (vapor)}$$

1 La masa de aire seco presente es entonces $m_a = 1 - 0{,}0109 = 0{,}9891$ kg (aire seco).

A continuación, calculemos m_{v2}. Con la hipótesis 3, la presión parcial del vapor de agua que permanece en el sistema en el estado final es la presión de saturación correspondiente a 4,5°C: $p_g = 0{,}0083$ atm. En consecuencia, la humedad específica después del enfriamiento se obtiene de la Ec. 12.43

$$\omega_2 = 0{,}622\left(\frac{0{,}0083}{1-0{,}0083}\right) = 0{,}0052\frac{\text{kg (vapor)}}{\text{kg (aire seco)}}$$

La masa del vapor de agua presente en el estado final es entonces

$$m_{v2} = \omega_2 m_a = (0{,}0052)(0{,}9891) = 0{,}0051 \text{ kg (vapor)}$$

Finalmente, la cantidad de vapor de agua que condensa es

2
$$m_w = m_{v1} - m_{v2} = 0{,}0109 - 0{,}0051 = 0{,}0058 \text{ kg (condensado)}$$

1. La cantidad de vapor de agua presente en una mezcla típica de aire húmedo es apreciablemente menor que la de aire seco presente.
2. En el estado final, *el título* de la mezcla bifásica líquido-vapor de agua es $x = 0{,}0051/0{,}0109 = 0{,}47$ (47%). La humedad relativa de la fase gaseosa es del 100%.

Ejemplo 12.8

PROBLEMA ENFRIAMIENTO DE AIRE HÚMEDO A VOLUMEN CONSTANTE

Una mezcla de aire y vapor de agua está contenida en un recipiente cerrado y rígido de 35 m^3 de volumen a 1,5 bar, 120°C y $\phi = 10\%$. La mezcla se enfría a volumen constante hasta que su temperatura se reduce a 22°C. Determine **(a)** la temperatura de rocío del estado inicial, en °C, **(b)** la temperatura a la cual comienza la condensación, en °C, y **(c)** la cantidad de agua condensada, en kg.

SOLUCIÓN

Conocido: Un depósito rígido y cerrado con un volumen de 35 m^3 que contiene aire húmedo inicialmente a 1,5 bar, 120°C y $\phi = 10\%$ se enfría a 22°C.

Se debe hallar: La temperatura de rocío del estado inicial, en °C, la temperatura a la cual empieza la condensación, en °C, y la cantidad de agua condensada, en kg.

Datos conocidos y diagramas:

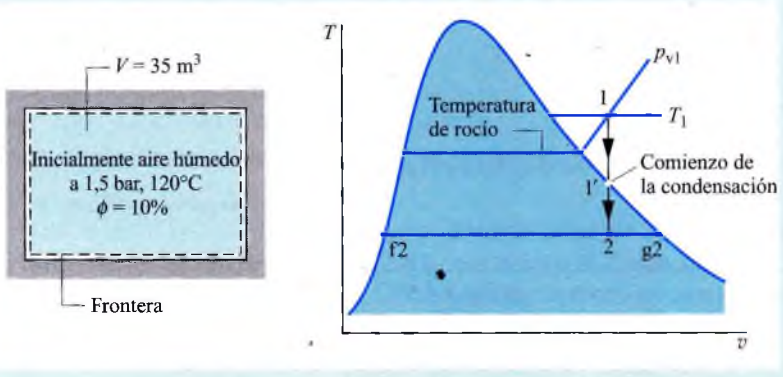


Figura E.12.8

Consideraciones e hipótesis:

1. El contenido del depósito se toma como sistema cerrado. El volumen del sistema permanece constante.
2. La fase gaseosa presente se puede tratar como una mezcla de gases ideales. Cada uno de sus componentes se comporta como un gas ideal que existiera él solo en todo el volumen que ocupa la fase gaseosa a la temperatura de la mezcla.
3. Cuando la fase líquida del agua está presente, el vapor de agua se encuentra como vapor saturado a la temperatura del sistema. El líquido está saturado a la temperatura del sistema.

Análisis:

(a) La temperatura de rocío en el estado inicial es la temperatura de saturación a la presión parcial p_{v1}. Con la humedad relativa dada y la presión de saturación a 12°C de la Tabla A-2

$$p_{v1} = \phi_1 p_{g1} = (0{,}10)\ (1{,}985) = 0{,}1985 \text{ bar}$$

Interpolando en la Tabla A-2 se obtiene una temperatura de rocío de 60°C, que es la temperatura a la que la condensación empezaría *si* el aire húmedo se enfriara a *presión constante*.

(b) El agua, tanto si existe como vapor solamente o como mezcla bifásica líquido-gas, ocupa todo el volumen que permanece constante. Por tanto, al ser constante la masa total de agua, el agua sufre un proceso isócoro ilustrado en el diagrama T-v adjunto. En el proceso de 1 a 1′ el agua existe sólo como vapor. En el proceso 1′-2, existe como mezcla bifásica líquido-vapor. Nótese que la presión no permanece constante durante el proceso de enfriamiento del estado 1 al estado 2.

El punto 1′ en el diagrama T-v indica el estado en el que el vapor de agua alcanza la saturación por primera vez. La temperatura de saturación en este estado se designa T'. Enfriando a una temperatura menor a T' se provoca la condensación de parte del vapor de agua presente. Puesto que el estado 1′ es de saturación, la temperatura T' se puede encontrar interpolando en la Tabla A-2 con el volumen específico del agua en este estado. El volumen específico del vapor en el estado 1′ es igual al volumen específico del vapor en el estado 1, calculable con la ecuación del gas ideal.

$$v_{v1} = \frac{(\bar{R}/M_v)T_1}{p_{v1}} = \left(\frac{8314}{18}\ \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right)\left(\frac{393\text{K}}{0{,}1985 \times 10^5 \text{N/m}^2}\right)$$

$$= 9{,}145\ \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

[1] Interpolando en la Tabla A-2 con $v_{v1} = v_g$ da $T' = 56$°C.

(c) La cantidad de condensado es igual a la diferencia entre las cantidades inicial y final de vapor de agua presente. La masa de vapor de agua presente al principio es

$$m_{v1} = \frac{V}{v_{v1}} = \frac{35\ \text{m}^3}{9{,}145\ \text{m}^3/\text{kg}} = 3{,}827\ \text{kg}$$

La masa de vapor de agua al final se puede determinar a partir del *título*. En el estado final, el agua forma una mezcla bifásica líquido-vapor cuyo volumen específico vale 9,145 m³/kg. Utilizando este valor, el título x_2 de la mezcla líquido-vapor se puede obtener como

$$x_2 = \frac{v_{v2} - v_{f2}}{v_{g2} - v_{f2}} = \frac{9{,}145 - 1{,}0022 \times 10^{-3}}{51{,}447 - 1{,}0022 \times 10^{-3}} = 0{,}178$$

donde v_{f2} y v_{g2} son, respectivamente, los volúmenes específicos del líquido y vapor saturados a $T_2 = 22$°C.

Utilizando el título junto con la cantidad total de agua presente, 3,827 kg, la masa de vapor de agua contenida en el sistema en el estado final es

$$m_{v2} = (0{,}178)\ (3{,}827) = 0{,}681\ \text{kg}$$

La masa del condensado, m_{w2}, es entonces

$$m_{w2} = m_{v1} - m_{v2} = 3{,}827 - 0{,}681 = 3{,}146\ \text{kg}$$

---

[1] Cuando una mezcla de aire húmedo se enfría en un proceso a volumen constante, la temperatura a la cual empieza la condensación no es la temperatura de rocío del estado inicial. En este caso la condensación comienza a los 56°C, pero la temperatura de rocío en el estado inicial, calculada en la parte (a) es 60°C.

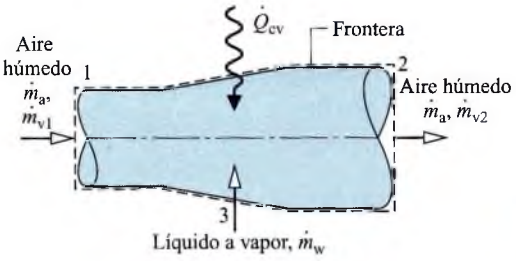


Figura 12.7 Sistema para acondicionamiento del aire húmedo.

12.6 APLICACIÓN DE LOS BALANCES DE MASA Y ENERGÍA A LOS SISTEMAS DE ACONDICIONAMIENTO DE AIRE

El objeto de esta sección es ilustrar el uso de los principios de conservación de la masa y la energía para el análisis de los sistemas compuestos por mezclas de aire seco y vapor de agua, en los que puede estar presente una fase condensada de agua. Se utilizan tanto volúmenes de control como sistemas cerrados. En la solución es aplicable el mismo enfoque básico utilizado en los análisis termodinámicos considerados hasta aquí. El único aspecto nuevo es el uso del vocabulario y de los parámetros particulares de la psicrometría.

Los sistemas en que tienen lugar los procesos psicrométricos como calentamiento, enfriamiento, humidificación o deshumidificación se analizan habitualmente sobre un volumen de control. Para considerar un análisis típico, vamos a referirnos a la Fig. 12.7, que muestra un dispositivo en estado estacionario, con dos entradas y una salida. Una corriente de aire entra en 1, otra sale en 2 y una corriente de agua entra en 3. Esta última puede ser líquido o vapor. Entre el volumen de control y su entorno puede haber una transferencia de calor $\dot{Q}_{vc}$. Dependiendo de la utilización, el valor de $\dot{Q}_{vc}$ puede ser positivo, negativo o nulo.

Balance de masa. En estado estacionario, las cantidades de aire seco y vapor de agua contenidas dentro del volumen de control no varían. Por tanto, es necesario que se igualen los flujos másicos de entrada y salida para cada componente. O sea,

$$\dot{m}_{a1} = \dot{m}_{a2} \qquad \text{(aire seco)}$$

$$\dot{m}_{v1} + \dot{m}_w = \dot{m}_{v2} \qquad \text{(agua)}$$

Para simplificar, al flujo másico constante de aire seco se le denomina $\dot{m}_a$. Los flujos másicos del vapor de agua pueden expresarse en función de las humedades específicas como $\dot{m}_{v1} = \omega_1 \dot{m}_a$ y $\dot{m}_{v2} = \omega_2 \dot{m}_a$. Con estas expresiones, el balance de masa para el agua resulta

$$\dot{m}_w = \dot{m}_a(\omega_2 - \omega_1) \qquad \text{(agua)} \tag{12.48}$$

Cuando se añade agua en 3, ω_2 será mayor que ω_1.

Balance de energía. Suponiendo que $\dot{W}_{vc} = 0$, y despreciando los efectos debidos a la energía cinética y potencial, el balance de energía en estado estacionario se reduce a

$$0 = \dot{Q}_{vc} + (\dot{m}_a h_{a1} + \dot{m}_{v1} h_{v1}) + \dot{m}_w h_w - (\dot{m}_a h_{a2} + \dot{m}_{v2} h_{v2}) \tag{12.49}$$

En esta ecuación, las corrientes de aire húmedo de entrada y salida se consideran mezclas de gases ideales, formadas por aire seco y vapor de agua.

La Ec. 12.49 puede escribirse en una forma que es particularmente conveniente para el análisis de los dispositivos para aire acondicionado. En primer lugar, con la Ec. 12.47 las entalpías del vapor de agua de entrada y salida se pueden calcular como las entalpías del vapor saturado correspondientes a las temperaturas T_1 y T_2, respectivamente, dando

$$0 = \dot{Q}_{vc} + (\dot{m}_a h_{a1} + \dot{m}_{v1} h_{g1}) + \dot{m}_w h_w - (\dot{m}_a h_{a2} + \dot{m}_{v2} h_{g2})$$

Entonces, con $\dot{m}_{v1} = \omega_1 \dot{m}_a$ y $\dot{m}_{v2} = \omega_2 \dot{m}_a$, la ecuación se puede expresar como

$$0 = \dot{Q}_{vc} + \dot{m}_a (h_{a1} + \omega_1 h_{g1}) + \dot{m}_w h_w - \dot{m}_a (h_{a2} + \omega_2 h_{g2}) \tag{12.50}$$

Finalmente, sustituyendo la Ec. 12.48, el balance de energía se convierte en

$$0 = \dot{Q}_{vc} + \dot{m}_a \left[\underline{(h_{a1} - h_{a2})} + \underline{\omega_1 h_{g1} + (\omega_2 - \omega_1) h_w - \omega_2 h_{g2}} \right] \tag{12.51}$$

El primer término subrayado de la Ec. 12.51 se puede calcular con la Tabla A-22 que da las propiedades del aire como gas ideal. Otra forma alternativa de calcular este término es mediante la expresión $h_{a1} - h_{a2} = c_{pa}(T_1 - T_2)$, donde c_{pa} es el calor específico del aire seco tomado constante, ya que son pequeñas las diferencias de temperatura que se encuentran normalmente en los dispositivos considerados. El segundo término subrayado de la Ec. 12.51 se puede calcular utilizando los datos de las tablas de vapor junto con los valores conocidos de ω_1 y ω_2.

Resumen de los modelos. Según sugiere el desarrollo anterior, se utilizan varias hipótesis simplificadoras para analizar el tipo de dispositivos que estamos considerando. Además de la hipótesis de operación estacionaria, se supone que las relaciones de equilibrio para las propiedades son válidas en los puntos donde la materia cruza el contorno del volumen de control, y se desprecian los efectos de la energía cinética y potencial en estos puntos. En la mayor parte de los casos no se realiza trabajo, excepto el trabajo de flujo de la materia que cruza el contorno. En casos particulares se pueden utilizar otras simplificaciones. El Ej. 12.9 da una ilustración elemental del uso de esta metodología. En la Sec. 12.9 se proporcionan más ejemplos.

Ejemplo 12.9

PROBLEMA APLICACIÓN DE LOS BALANCES DE MASA Y ENERGÍA A UN CONDUCTO PARA AIRE HÚMEDO

En un conducto entra aire húmedo a 10°C, con un 80% de humedad relativa y un caudal de 150 m^3/min. La mezcla se calienta al circular por el conducto y sale a 30°C. No se quita ni se añade humedad al aire, y la presión de la mezcla permanece aproximadamente constante a 1 bar. En estado estacionario, determine **(a)** el calor intercambiado por unidad de tiempo, en kJ/min, y **(b)** la humedad relativa a la salida. Se ignoran los cambios en las energías cinética y potencial.

SOLUCIÓN

Conocido: Una corriente de aire húmedo que entra en un conducto a 10°C y $\phi = 80\%$, con un caudal de 150 m^3/min, se calienta a presión constante y sale a 30°C. No se añade ni se retira humedad.

Se debe hallar: El calor transferido, en kJ/min, y la humedad relativa a la salida.

Datos conocidos y diagramas:

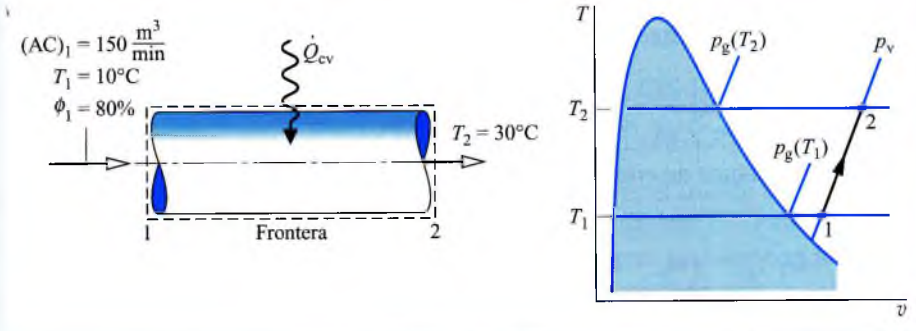


Figura E.12.9

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control que se muestra en la figura adjunta opera en estado estacionario.
2. Las variaciones de energía cinética y potencial entre la entrada y la salida se desprecian y $\dot{W}_{vc} = 0$.
3. Las corrientes de aire entrante y saliente se pueden considerar mezclas de gases ideales.

Análisis:

(a) El calor intercambiado $\dot{Q}_{vc}$ se puede determinar con los balances de masa y energía. En estado estacionario, las cantidades de aire seco y vapor de agua contenidos en el volumen de control no varían. Por tanto, los flujos másicos de entrada y salida de cada componente deben ser iguales. Es decir,

$$\dot{m}_{a1} = \dot{m}_{a2} \qquad \text{(aire seco)}$$
$$\dot{m}_{v1} = \dot{m}_{v2} \qquad \text{(agua)}$$

Por sencillez, los flujos másicos constantes de aire seco y vapor de agua se denominan, respectivamente, $\dot{m}_a$ y $\dot{m}_v$. De estas consideraciones se puede concluir que la humedad específica es la misma a la entrada que a la salida: $\omega_1 = \omega_2$.

El balance de energía para estado estacionario se reduce, por la hipótesis 2, a

$$0 = \dot{Q}_{vc} - \overset{0}{\dot{W}_{vc}} + (\dot{m}_a h_{a1} + \dot{m}_v h_{v1}) - (\dot{m}_a h_{a2} + \dot{m}_v h_{v2})$$

Al escribir esta ecuación, las corrientes de entrada y salida de aire húmedo se consideran mezclas de gases ideales.

Despejando $\dot{Q}_{vc}$

$$\dot{Q}_{vc} = \dot{m}_a (h_{a2} - h_{a1}) + \dot{m}_v (h_{v2} - h_{v1})$$

Teniendo en cuenta que $\dot{m}_v = \omega \dot{m}_a$, donde ω es la humedad específica, la expresión para $\dot{Q}_{vc}$ se puede escribir en la forma

$$\dot{Q}_{vc} = \dot{m}_a [\underline{(h_{a2} - h_{a1})} + \underline{\omega (h_{v2} - h_{v1})}]$$

1

Para calcular $\dot{Q}_{vc}$ con esta expresión se necesitan las entalpías específicas del aire seco y del vapor de agua a la entrada y a la salida, el flujo másico de aire seco y la humedad específica.

Las entalpías específicas del aire seco se toman de la Tabla A-22 a las temperaturas de entrada T_1 y de salida T_2, respectivamente: $h_{a1} = 283{,}1$ kJ/kg, $h_{a2} = 303{,}2$ kJ/kg. Las entalpías específicas del vapor de agua se obtienen utilizando $h_v \approx h_g$ y los datos de la Tabla A-2 a T_1 y T_2, respectivamente: $h_{g1} = 2519{,}8$ kJ/kg, $h_{g2} = 2556{,}3$ kJ/kg.

El flujo másico de aire seco se puede determinar a partir del caudal de entrada $(\dot{AC})_1$

$$\dot{m}_a = \frac{(\dot{AC})_1}{v_{a1}}$$

En esta ecuación, v_{a1} es el volumen específico del aire seco calculado a T_1 y a la presión parcial del aire seco p_{a1}. Usando la ecuación de estado del gas ideal

$$v_{a1} = \frac{(\bar{R}/M)T_1}{p_{a1}}$$

La presión parcial p_{a1} se puede determinar con la presión de la mezcla p y con la presión parcial del vapor de agua p_{v1}: $p_{a1} = p - p_{v1}$. Para calcular p_{v1} hay que utilizar el dato de la humedad relativa a la entrada y la presión de saturación a 10°C tomada de la Tabla A-2

$$p_{v1} = \phi_1 p_{g1} = (0{,}8)\ (0{,}01228 \text{ bar}) = 0{,}0098 \text{ bar}$$

Puesto que la presión de la mezcla es 1 bar, se deduce que $p_{a1} = 0{,}9902$ bar. El volumen específico del aire seco es entonces

$$v_{a1} = \frac{\left(\dfrac{8314 \text{ N} \cdot \text{m}}{28{,}97 \text{ kg} \cdot \text{K}}\right)(283 \text{ K})}{(0{,}9902 \times 10^5 \text{ N/m}^2)} = 0{,}82 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Utilizando este valor, el flujo másico de aire seco es

$$\dot{m}_a = \frac{150 \text{ m}^3/\text{min}}{0{,}82 \text{ m}^3/\text{kg}} = 182{,}9 \text{ kg/min}$$

La humedad específica ω se puede obtener de

$$\omega = 0{,}622\left(\frac{p_{v1}}{p - p_{v1}}\right) = 0{,}622\left(\frac{0{,}0098}{1 - 0{,}0098}\right)$$
$$= 0{,}00616 \frac{\text{kg (vapor)}}{\text{kg(aire seco)}}$$

Finalmente, sustituyendo valores en la expresión de $\dot{Q}_{vc}$ da

$$\dot{Q}_{vc} = 182{,}9\ [(303{,}2 - 283{,}1) + (0{,}00616)(2556{,}3 - 2519{,}8)]$$
$$= 3717 \text{ kJ/min}$$

(b) Los estados del vapor de agua en la entrada y salida del conducto se localizan en el diagrama T-v adjunto. Tanto la composición como la presión del aire húmedo permanecen constantes, de manera que la presión parcial del vapor de agua a la salida es igual a la de la entrada: $p_{v2} = p_{v1} = 0{,}0098$ bar. La humedad relativa en la salida es por tanto

$$\phi_2 = \frac{p_{v2}}{p_{g2}} = \frac{0{,}0098}{0{,}04246} = 0{,}231\ (23{,}1\%)$$

donde p_{g2} se toma de la Tabla A-2 a 30°C.

1 El primer término subrayado en la ecuación de $\dot{Q}_{vc}$ en la parte (a) se calcula con las entalpías específicas de la tabla del aire como gas ideal, Tabla A-22. Los datos de las tablas de vapor se utilizan para calcular el segundo término subrayado. Nótese que las diferentes referencias del valor cero asignado a la entalpía de ambas tablas se anulan debido a que ambos términos contienen solamente *diferencias* de entalpía. Puesto que el calor específico c_{pa} del aire seco varía muy levemente en el intervalo de 10 a 30°C (Tabla A-20), el cambio en entalpía específica del aire seco se puede calcular con exactitud con c_{pa} = 1,005 kJ/kg·K.

2 No se aporta ni elimina agua al pasar el aire húmedo por el conducto a presión constante; consecuentemente, tanto la humedad específica ω como las presiones parciales p_v y p_a permanecen constantes. Sin embargo, la humedad relativa disminuye al aumentar la presión de saturación con el aumento de temperatura entre la entrada y la salida: $\phi_2 < \phi_1$.

Para el estudio de sistemas cerrados compuestos por mezclas de aire seco y vapor de agua no se necesitan conceptos básicos adicionales. El Ejemplo 12.10 contempla algunos aspectos especiales del uso de la conservación de la masa y la energía para el análisis de esta clase de sistemas. Consideraciones semejantes se pueden utilizar para estudiar otros sistemas cerrados que contengan aire húmedo.

Ejemplo 12.10

PROBLEMA CÁLCULO DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR EN EL ENFRIAMIENTO DE AIRE HÚMEDO A VOLUMEN CONSTANTE

Una mezcla de aire y vapor de agua ocupa un recipiente cerrado y rígido de 35 m^3 de volumen a 1,5 bar, 120°C y ϕ = 10%. La mezcla se enfría hasta alcanzar una temperatura de 22°C. Determine el calor cedido en el proceso, en kJ.

SOLUCIÓN

Conocido: Un recipiente rígido y cerrado con un volumen de 35 m^3 que contiene aire húmedo inicialmente a 1,5 bar, 120°C y ϕ = 10%, se enfría hasta 22°C.

Se debe hallar: El calor transferido en el proceso, en kJ.

Datos conocidos y diagramas: Véase la figura del Ejemplo 12.8.

Consideraciones e hipótesis:

1. El contenido del recipiente se toma como un sistema cerrado. Su volumen permanece constante.
2. La fase gaseosa se considera una mezcla de gases ideales. Cada uno de sus componentes se comporta como un gas ideal que existiera solo y ocupara todo el volumen de la fase gaseosa a la temperatura de la mezcla.
3. Cuando la fase líquida del agua está presente, el vapor de agua existe como vapor saturado y el líquido como líquido saturado, ambos a la temperatura del sistema.
4. No se realiza trabajo durante el proceso de enfriamiento y no hay variación en las energías cinética y potencial.

Análisis: La simplificación del balance de energía para sistemas cerrados según la hipótesis 4 lleva a

$$\Delta U = Q - \overset{0}{\cancel{W}}$$

o

$$Q = U_2 - U_1$$

donde

$$U_1 = m_a u_{a1} + m_{v1} u_{v1} = m_a u_{a1} + m_{v1} u_{g1}$$

y

$$U_2 = m_a u_{a2} + m_{v2} u_{v2} + m_{w2} u_{w2} = m_a u_{a2} + m_{v2} u_{g2} + m_{w2} u_{f2}$$

En estas ecuaciones los subíndices a, v y w denotan, respectivamente, aire seco, vapor de agua y agua líquida. La energía interna específica del vapor de agua en el estado inicial se puede aproximar por la del vapor saturado a T_1. En el estado final, el vapor de agua se supone que se encuentra como vapor saturado, de manera que su energía interna específica es u_g a T_2. El agua líquida en el estado final está saturada, de manera que su energía interna específica es u_f a T_2.

Agrupando las tres últimas ecuaciones

$$Q = \underline{m_a(u_{a2} - u_{a1})} + \underline{m_{v2} u_{g2} + m_{w2} u_{f2} - m_{v1} u_{g1}} \quad \textbf{1}$$

La masa de aire seco, m_a, se puede obtener utilizando la ecuación de estado del gas ideal junto con la presión parcial del aire seco en el estado inicial obtenida de la solución del Ejemplo 12.8

$$m_a = \frac{p_{a1} V}{(\bar{R}/M_a)(T_1)} = \frac{[(1{,}5 - 0{,}1985) \times 10^5 \text{ N/m}^2](35 \text{ m}^3)}{(8314/28{,}97 \text{ N} \cdot \text{m/kg} \cdot \text{K})(393 \text{ K})}$$
$$= 40{,}389 \text{ kg}$$

Entonces, calculando las energías internas del aire seco y del agua con las Tablas A-22 y A-2, respectivamente

$$Q = 40{,}389\,(210{,}49 - 281{,}1) + 0{,}681\,(2405{,}7) + 3{,}146\,(92{,}32) - 3{,}827\,(2529{,}3)$$
$$= -2851{,}87 + 1638{,}28 + 290{,}44 - 9679{,}63 = -10{,}603 \text{ kJ}$$

Los valores de m_{v1}, m_{v2} y m_{w2} son los de la solución del Ejemplo 12.8.

---

1 El primer término subrayado en la ecuación de Q se calcula con las energías internas específicas de la Tabla A-22 del aire como gas ideal. Los datos de las tablas de vapor se usan para calcular el segundo término subrayado. Las diferentes referencias del valor cero asignado a las energías internas en ambas tablas se anulan porque ambos términos suponen sólo *diferencias* de energías internas. Puesto que el calor específico c_{va} del aire seco varía sólo ligeramente en el intervalo de 120 a 22°C (Tabla A-20), la variación de la energía interna específica del aire seco se puede calcular de forma alternativa utilizando un valor de c_{va} constante. Se deja como ejercicio.

12.7 LAS TEMPERATURAS DE SATURACIÓN ADIABÁTICA Y DE BULBO HÚMEDO

La humedad específica ω de una muestra de aire húmedo se puede determinar mediante el conocimiento de los valores de tres propiedades de la mezcla: la presión p, la temperatura T y la *temperatura de saturación adiabática* T_{sa} introducida en esta sección. La relación entre estas cantidades viene dada por

$$\omega = \frac{h_a(T_{sa}) - h_a(T) + \omega'[h_g(T_{sa}) - h_f(T_{sa})]}{h_g(T) - h_f(T_{sa})} \qquad (12.52)$$

En esta ecuación, h_f y h_g designan a las entalpías del agua líquida saturada y del vapor de agua saturado, respectivamente, obtenidas de las tablas de vapor a las temperaturas que se indican. Las entalpías del aire seco h_a se pueden obtener de la tabla de gas ideal del aire. Alternativamente, $h_a(T_{sa}) - h_a(T) = c_{pa}(T_{sa}-T)$, donde c_{pa} es un valor constante apropiado para el calor específico del aire seco. La humedad específica ω' de la Ec. 12.52 es

$$\omega' = 0{,}622 \frac{p_g(T_{sa})}{p - p_g(T_{sa})} \tag{12.53}$$

donde $p_g(T_{sa})$ es la presión de saturación a la temperatura de saturación adiabática y p la presión de la mezcla.

El objeto de esta sección es desarrollar la Ec. 12.52 y discutir su uso. Empezaremos considerando el funcionamiento de un dispositivo conocido como *saturador adiabático*.

UN MODELO DE SATURADOR ADIABÁTICO

La Fig. 12.8 muestra el esquema y la representación del proceso que ocurre en un saturador adiabático, que es un dispositivo de dos entradas y una salida a través del cual circula aire húmedo. Se supone que el dispositivo opera en estado estacionario y sin intercambio de calor apreciable con su entorno. Una mezcla aire-vapor de agua de humedad específica *desconocida* entra en el saturador adiabático a presión p y temperatura T conocidas. A medida que la mezcla avanza por el dispositivo, entra en contacto con una capa de agua líquida. Si la mezcla entrante no está saturada ($\phi < 100\%$), parte del agua se evaporará. La energía necesaria para evaporar el agua procederá del aire húmedo, que reducirá su temperatura al ir atravesando el conducto. Si éste es suficientemente largo, la mezcla estará saturada a su salida ($\phi = 100\%$). Puesto que se alcanza la saturación sin intercambio de calor con el entorno, la temperatura de la mezcla saliente se denomina ***temperatura de saturación adiabática***. Como se indica en la Fig. 12.8, se añade un flujo estacionario de agua de reposición a la temperatura T_{sa} al mismo ritmo que se va evaporando. La presión de la mezcla se supone constante a lo largo de su paso por el dispositivo.

temperatura de saturación adiabática

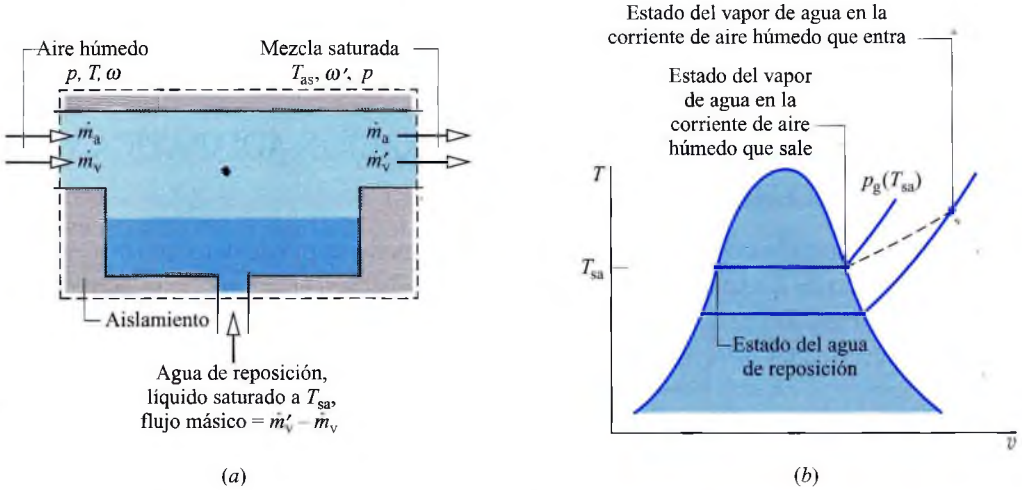


Figura 12.8 Saturador adiabático. (*a*) Esquema. (*b*) Representación del proceso.

Análisis. Se puede obtener la Ec. 12.52 para la humedad específica ω del aire entrante como función de p, T y T_{sa} utilizando la aproximación del volumen de control establecida en la Sec. 12.6. En estado estacionario, el flujo másico de aire entrante, $\dot{m}_a$, es igual al de aire saliente. El flujo másico de agua de reposición es la diferencia entre los valores de salida y entrada del flujo másico de vapor, representados por $\dot{m}_v$ y $\dot{m}'_v$, respectivamente. Estos flujos másicos se indican en la Fig. 12.8a. En estado estacionario, el balance de energía se reduce a

$$(\dot{m}_a h_a + \dot{m}_v h_v)_{\substack{\text{aire húmedo}\\ \text{entrante}}} + [(\dot{m}'_v - \dot{m}_v) h_w]_{\substack{\text{agua de}\\ \text{reposición}}} = (\dot{m}_a h_a + \dot{m}'_v h_v)_{\substack{\text{aire húmedo}\\ \text{saliente}}}$$

Varias simplificaciones subyacen en esta expresión: Cada una de las dos corrientes de aire húmedo se trata como una mezcla de gases ideales de aire seco y vapor de agua. La transferencia de calor al entorno se supone despreciable. No hay trabajo $\dot{W}_{vc}$, y las variaciones de energía cinética y potencial se desprecian.

Dividiéndolo por el flujo másico de aire seco, $\dot{m}_a$, el balance de energía se puede escribir por unidad de masa de aire seco como

$$(h_a + \omega h_g)_{\substack{\text{aire húmedo}\\ \text{entrante}}} + [(\omega' - \omega) h_f]_{\substack{\text{agua de}\\ \text{reposición}}} = (h_a + \omega' h_g)_{\substack{\text{aire húmedo}\\ \text{saliente}}} \qquad (12.54)$$

donde $\omega = \dot{m}_v/\dot{m}_a$ y $\omega' = (m'_v)/\dot{m}_a$. Para la mezcla saturada de la salida, la presión parcial del vapor de agua es la presión de saturación correspondiente a la temperatura de saturación adiabática, $p_g\,(T_{sa})$. Por tanto, la humedad específica se puede calcular conociendo T_{sa} y la presión p de la mezcla mediante la Ec. 12.53. Al escribir la Ec. 12.54, la entalpía específica del vapor de agua entrante se ha evaluado como si fuera vapor saturado a la temperatura de la mezcla entrante, de acuerdo con la Ec. 12.47. Puesto que la mezcla de salida está saturada, la entalpía del vapor de agua a la salida viene dada por su valor para el vapor saturado a T_{sa}. La entalpía del agua de reposición se toma igual a la del líquido saturado a T_{sa}.

Cuando se despeja ω de la Ec. 12.54 resulta la Ec. 12.52. Los detalles de la solución se dejan como ejercicio. Aunque deducida en el análisis del saturador adiabático, la relación que proporciona la Ec. 12.52 se aplica de forma generalizada a las mezclas de aire húmedo y no se restringe a este tipo de sistema o incluso a volúmenes de control. La relación permite calcular la humedad específica de *cualquier* mezcla de aire húmedo de la que se conozca su presión p, su temperatura T y su temperatura de saturación adiabática T_{sa}.

TEMPERATURAS DE BULBO HÚMEDO Y DE BULBO SECO

Para mezclas aire-vapor de agua en el rango normal de presión y temperatura del aire atmosférico, la temperatura de saturación adiabática es aproximadamente igual a la temperatura de *bulbo húmedo* T_{bh}. En consecuencia, *para determinar la humedad específica de tales mezclas se puede utilizar en la Ec. 12.52 la temperatura de bulbo húmedo en lugar de la temperatura de saturación adiabática.* En aire húmedo alejado de estas condiciones habituales o en mezclas diferentes de gas-vapor, los valores de las temperaturas de saturación adiabática y de bulbo húmedo no resultan, en general, tan aproximadas.

La ***temperatura de bulbo húmedo*** se mide en un termómetro de bulbo húmedo, que es un termómetro ordinario de líquido en vidrio cuyo bulbo está rodeado por una muselina humedecida con agua. El término ***temperatura de bulbo seco*** se refiere a la temperatura medida por un termómetro común colocado en la mezcla. A menudo un termómetro de bulbo húmedo se monta conjuntamente con otro de bulbo seco sobre un soporte para formar un instrumento llamado ***psicrómetro***. Al psicrómetro de la Fig. 12.9a se le hace girar

temperatura de bulbo húmedo

temperatura de bulbo seco

psicrómetro

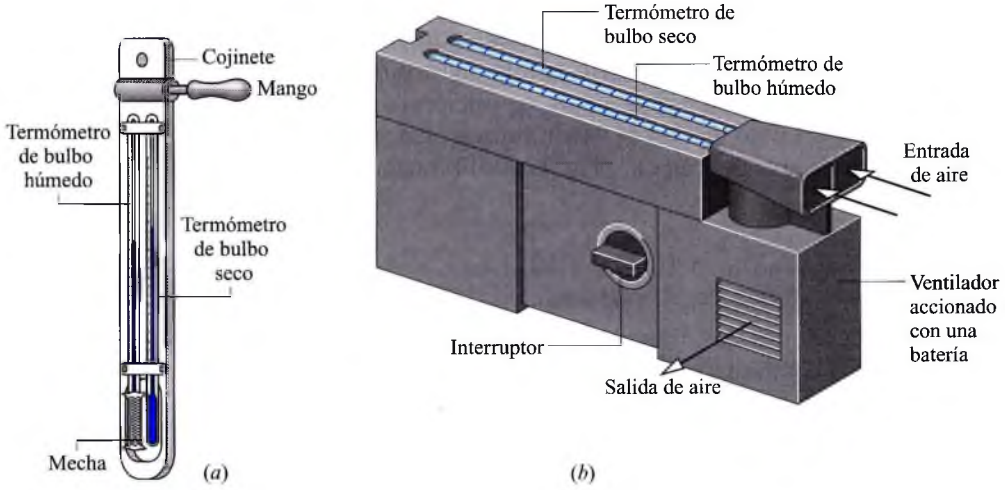


Figura 12.9 Psicrómetros.

en el seno del aire cuya humedad específica ω se quiere determinar. Esto induce la circulación del aire sobre los dos termómetros. En el psicrómetro de la Fig.12.9b el flujo de aire se fuerza mediante un ventilador accionado con una batería. Si el aire no está saturado, el agua de la mecha del termómetro de bulbo húmedo se evapora y la temperatura del agua desciende por debajo de la del bulbo seco. Al final se alcanza una situación estacionaria en el termómetro de bulbo húmedo. Las temperaturas de bulbo seco y húmedo se leen en los termómetros respectivos. La temperatura de bulbo húmedo depende de los ritmos de las transferencias de calor y masa entre la mecha húmeda y el aire. Puesto que éstos dependen a su vez de la geometría del termómetro, la velocidad del aire, la temperatura del agua suministrada, y otros factores, la temperatura del bulbo húmedo no es una propiedad de la mezcla.

El Ejemplo 12.11 ilustra el uso de datos del psicrómetro.

Ejemplo 12.11

PROBLEMA EL USO DE DATOS DE BULBO SECO Y BULBO HÚMEDO

Un psicrómetro indica que en un aula la temperatura de bulbo seco es 20°C y la de bulbo húmedo 16°C. Determinar la humedad específica y la humedad relativa si la presión es 1 bar.

SOLUCIÓN

Conocido: Las temperaturas de bulbo seco y bulbo húmedo en un aula donde la presión es 1 bar.

Se debe hallar: La humedad específica y la relativa.

Datos conocidos y diagramas:

Consideraciones e hipótesis: Se puede utilizar la temperatura de bulbo húmedo medida en lugar de la de saturación adiabática para calcular ω.

1 ***Análisis:*** La humedad específica ω se puede determinar con la Ec. 12.52. El valor de ω' en esta ecuación se halla utilizando p_g de la Tabla A-2 a la temperatura de bulbo húmedo

$$\omega' = 0{,}622\left(\frac{0{,}01818}{1 - 0{,}01818}\right) = 0{,}011\,\frac{\text{kg (vapor)}}{\text{kg (aire seco)}}$$

Entonces, sustituyendo en la Ec. 12.52 la humedad específica ω, es

$$\omega = \frac{(290{,}3 - 293.3) + 0{,}011(2463{,}6)}{2538{,}1 - 67{,}19} = 0{,}0097\,\frac{\text{kg (vapor)}}{\text{kg (aire seco)}}$$

donde las entalpías se obtienen de las Tablas A-2 y A-22 y la temperatura de bulbo húmedo se utiliza en lugar de la de saturación adiabática.

La humedad relativa se puede calcular con la Ec. 12.44. Primero, se obtiene una expresión de la presión parcial del vapor de agua resolviendo la Ec. 12.43

$$p_v = \frac{\omega p}{\omega + 0{,}622}$$

Sustituyendo los valores conocidos,

$$p_v = \frac{(0{,}0097)(1)}{(0{,}0097 + 0{,}622)} = 0{,}0154 \text{ bar}$$

Por tanto, con p_g a 20°C sacado de la Tabla A-2,

$$\phi = \frac{p_v}{p_g} = \frac{0{,}0154}{0{,}0234} = 0{,}656\,(65{,}6\%)$$

---

1 En este caso, la relación suministrada por la Ec. 12.52 se utiliza para obtener ω para una cantidad fija de aire húmedo, un sistema cerrado. Sin embargo, la misma expresión se puede aplicar a la determinación de la humedad específica del aire húmedo que entre o salga de un volumen de control. Todo lo que se necesita en cualquier caso es la temperatura T, la presión p, y la temperatura de bulbo húmedo T_{bh}, que se emplea en lugar de T_{sa} en la Ec. 12.52.

12.8 DIAGRAMAS PSICROMÉTRICOS

diagramas psicrométricos

Los ***diagramas psicrométricos*** proporcionan la representación gráfica de varias propiedades importantes del aire húmedo. Sus aspectos más importantes se muestran en la Fig. 12.10. En la Fig. A-9 se presenta un diagrama completo en el SI. Este tipo de diagramas se limita a una presión de la mezcla de 1 atmósfera, pero se pueden elaborar diagramas para otras presiones. Cuando la presión de la mezcla difiere sólo ligeramente de 1 atm, la Fig. A-9 resulta suficientemete exacta para su uso en análisis ingenieriles. En este texto se ignoran esas diferencias.

Consideremos varias características del diagrama psicrométrico:

- En relación a la Fig. 12.10, nótese que en abscisas figura la temperatura de bulbo seco y en ordenadas la humedad específica. En los diagramas en el SI, la temperatura se da en °C y ω en kg, o g, de vapor de agua por kg de aire seco.
- La Ec. 12.43 muestra que para una presión determinada de la mezcla existe una correspondencia directa entre la presión parcial del vapor de agua y la humedad específica. En consecuencia, la presión del vapor también puede aparecer en ordenadas, como se ilustra en la Fig. 12.10.

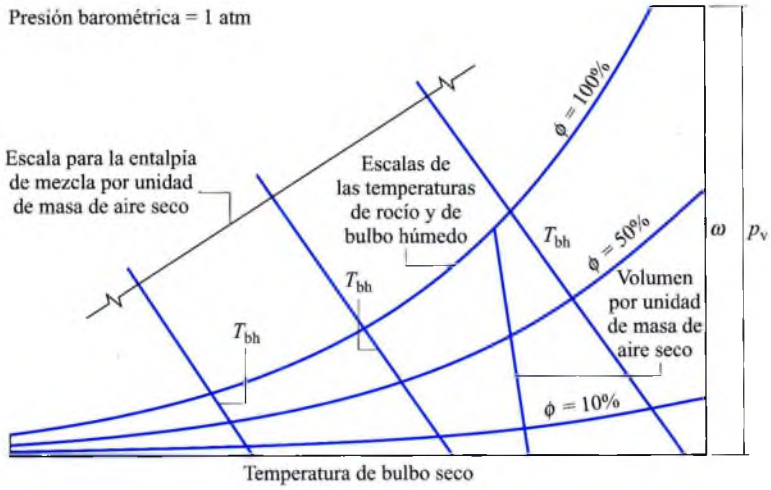


Figura 12.10 Diagrama psicrométrico.

- Las curvas de humedad relativa constante también se dibujan en los diagramas psicrométricos. En la Fig. 12.10 se señalan las curvas para $\phi = 100\%$, 50% y 10%. Ya que el punto de rocío es el estado en el que la mezcla se satura al enfriarla a presión de vapor constante, la temperatura de rocío de un estado determinado del aire húmedo se puede determinar trazando una línea de ω constante (p_v constante) hasta la línea de saturación, $\phi = 100\%$. Las temperaturas de rocío y de bulbo seco coinciden para estados sobre la curva de saturación.
- Los diagramas psicrométricos también dan los valores de la entalpía de la mezcla por unidad de masa del aire seco en la mezcla: $h_a + \omega h_v$. En la Fig. A-9 la entalpía de la mezcla tiene unidades de kJ por kg de aire seco. Los valores numéricos proporcionados por dicha gráfica utilizan los siguientes estados y valores de referencia: la entalpía del aire seco h_a se determina respecto del valor cero a 0 °C y no a 0 K como en la Tabla A-22. Por tanto, en lugar de la Ec. 3.49 utilizada para obtener los datos de entalpía de la Tabla A-22, se emplea la siguiente expresión para calcular la entalpía del aire seco utilizada en el diagrama psicrométrico:

$$h_a = \int_{273{,}15\ \mathrm{K}}^{T} c_{pa}\, dT = c_{pa} T(^\circ\mathrm{C}) \tag{12.55}$$

- donde c_{pa} es un valor constante del calor específico del aire seco y $T(^\circ\mathrm{C})$ designa la temperatura en °C. En el rango de temperaturas de la Fig. A-9, c_{pa} se pueden tomar como 1,005 kJ/kg·K. En la Fig. A-9 la entalpía del vapor de agua h_v se evalúa como h_g tomada de la Tabla A-2 a la temperatura de bulbo seco de la mezcla.
- Otro parámetro importante en los diagramas psicrométricos es la temperatura de bulbo húmedo. Según se ve en la Fig. 12.10, las líneas de T_{bh} constante van desde el lado superior izquierdo al inferior derecho del diagrama. La relación entre la temperatura de bulbo húmedo y otras magnitudes del diagrama la proporciona la Ec. 12.52. La temperatura de bulbo húmedo se puede utilizar en esta ecuación en lugar de la de saturación adiabática para los estados del aire húmedo situados en la Fig. A-9.

- Las líneas de temperatura de bulbo húmedo constante coinciden aproximadamente con las de entalpía constante de la mezcla por unidad de masa de aire seco. Este hecho se puede establecer estudiando el balance de energía del saturador adiabático, Ec. 12.54. Puesto que la contribución energética del agua de reposición que entra al saturador es habitualmente mucho menor que la del aire húmedo, la entalpía del aire saliente es casi igual a la del aire entrante. Por tanto, todos los estados con la misma temperatura de bulbo húmedo (temperatura de saturación adiabática) tienen aproximadamente la misma entalpía por unidad de masa de aire seco. Aunque la Fig. A-9 ignora este pequeño efecto, en algunos diagramas psicrométricos se muestra la separación entre las líneas de temperatura de bulbo húmedo constante y las de entalpía de la mezcla constante.
- Como se indica en la Fig. A.9, los diagramas psicrométricos también incluyen las líneas del volumen por unidad de masa de aire seco, V/m_a, en unidades de m^3/kg. Estas líneas de volumen específico se pueden interpretar como las que dan el volumen del aire seco o del vapor de agua, por unidad de masa de aire seco, al considerarse que cada componente de la mezcla ocupa todo el volumen.

En el siguiente ejemplo el empleo del diagrama psicrométrico para la resolución de problemas.

Ejemplo 12.12

PROBLEMA USO DEL DIAGRAMA PSICROMÉTRICO

Resúelvase el Ejemplo 12.9 utilizando el diagrama psicrométrico.

SOLUCIÓN

Conocido: El aire húmedo que entra en un conducto a 10°C y $\phi = 80\%$, con un caudal de 150 m^3/min, se calienta a una presión de 1 bar y sale a 30°C. No se añade ni retira nada de humedad.

Se debe hallar: El calor transferido $\dot{Q}_{vc}$, en kJ/min

Datos conocidos y diagramas:

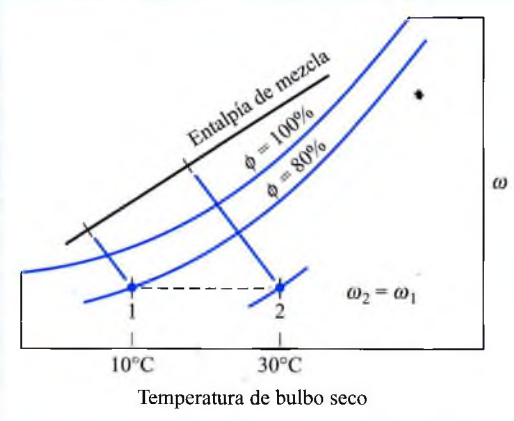


Figura E.12.12

Consideraciones e hipótesis: Véase la solución del Ejemplo 12.9

Análisis: El calor transferido $\dot{Q}_{vc}$ puede calcularse con los balances de masa y de energía como en el Ejemplo 12.9. Los detalles de la resolución mediante el diagrama psicrométrico serán diferentes.

Según se indica en el esquema adjunto del diagrama psicrométrico, el estado del aire húmedo a la entrada queda definido por la humedad relativa $\phi_1 = 80\%$ y la temperatura de bulbo seco de 10°C. De la solución del Ejemplo 12.10, sabemos que la humedad específica tiene el mismo valor a la entrada que a la salida. Por tanto el estado del aire a la salida se fija por $\omega_2 = \omega_1$ y una temperatura de bulbo seco de 30°C.

Reduciendo el balance de energía como en el Ejemplo 12.9, resulta

$$\dot{Q}_{vc} = (\dot{m}_a h_{a2} + \dot{m}_v h_{v2}) - (\dot{m}_a h_{a1} + \dot{m}_v h_{v1})$$

Con $\dot{m}_v = \omega \dot{m}_a$

$$\dot{Q}_{vc} = \dot{m}_a [(h_a + \omega h_v)_2 - (h_a + \omega h_v)_1]$$

Calcular $\dot{Q}_{vc}$ con esta expresión exige conocer los valores de la entalpía de la mezcla $(h_a + \omega h_v)$ a la entrada y a la salida. Éstos se pueden determinar inspeccionando el diagrama psicrométrico, Fig. A-9, como $(h_a + \omega h_v)_1 = 25{,}7$ kJ/kg (aire seco) y $(h_a + \omega h_v)_2 = 45{,}9$ kJ/kg (aire seco). (1)

Utilizando el valor del volumen específico del diagrama en el estado de entrada, conjuntamente con el caudal dado en la entrada, el flujo másico de aire seco obtenido es

$$\dot{m}_a = \frac{150 \text{ m}^3/\text{min}}{0{,}81 \text{ m}^3/\text{kg(aire seco)}} = 185 \frac{\text{kg (aire seco)}}{\text{min}}$$

Sustituyendo valores en el balance de energía,

$$\dot{Q}_{vc} = 185 \frac{\text{kg (aire seco)}}{\text{min}} (45{,}9 - 25{,}7) \frac{\text{kJ}}{\text{kg (aire seco)}}$$

$$= 3737 \frac{\text{kJ}}{\text{min}}$$

que coincide prácticamentecon el resultado del Ejemplo 12.9, como era de esperar.

---

1 La presión de la mezcla, 1 bar, difiere ligeramente de la presión, 1 atm, con la que se ha construido el diagrama psicrométrico. La diferencia se desprecia.

12.9 ANÁLISIS DE PROCESOS DE ACONDICIONAMIENTO DE AIRE

El propósito de la presente sección es estudiar procesos típicos en el acondicionamiento del aire utilizando los principios de psicrometría desarrollados en este capítulo. La ilustración de los mismos se proporciona en forma de ejemplos resueltos con volúmenes de control en régimen estacionario. En cada caso, para obtener la solución se utiliza la metodología introducida en la Sec. 12.6, que debe repasarse, si fuera necesario. Para reforzar los principios de psicrometría desarrollados en este capítulo, los parámetros psicrométricos necesarios se determinan, en la mayor parte de los casos, mediante los datos de tablas suministrados en el apéndice. Se deja como ejercicio comprobar estos valores con un diagrama psicrométrico.

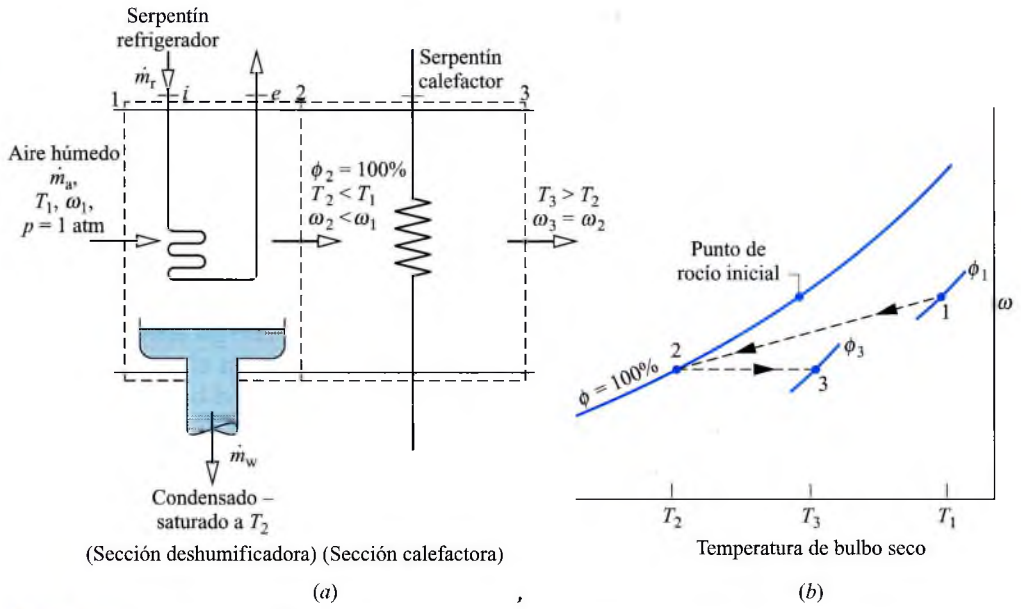


Figura 12.11 Deshumidificación con calentamiento. (*a*) Esquema del equipo. (*b*) Representación del proceso en el diagrama psicrométrico.

12.9.1 DESHUMIDIFICACIÓN

Cuando una corriente de aire húmedo se enfría a presión de la mezcla constante hasta una temperatura inferior a la de rocío, parte del vapor de agua presente al principio se condensa. La Fig. 12.11 muestra el esquema de un deshumidificador que utiliza este principio. El aire húmedo entra en el estado 1 y circula a través de un serpentín de refrigeración por el que circula un refrigerante o agua fría. Parte del vapor de agua inicialmente presente en el aire húmedo se condensa, y el aire húmedo sale del deshumidificador saturado en el estado 2. Aunque el agua condensa a varias temperaturas, se considera que el agua condensada se enfría hasta T_2 antes de salir del deshumidificador. Puesto que el aire saliente del deshumidificador está saturado a una temperatura inferior a la del aire entrante, no será adecuado para utilizarlo directamente en espacios habitados. Sin embargo, pasándolo por la sección calefactora subsiguiente, puede llevarse a un estado que la mayor parte de los ocupantes considere confortable. Tracemos el procedimiento para calcular los flujos másicos de salida del condensado y de circulación del refrigerante.

Balance de masa. El flujo másico de condensado $\dot{m}_w$ se puede relacionar con el de aire seco $\dot{m}_a$ aplicando el principio de conservación de la masa, por separado, al aire seco y al agua que pasan por la sección deshumidificadora. En estado estacionario

$$\dot{m}_{a1} = \dot{m}_{a2} \qquad \text{(aire seco)}$$

$$\dot{m}_{v1} = \dot{m}_w + \dot{m}_{v2} \qquad \text{(agua)}$$

El flujo másico común de aire seco se representa por $\dot{m}_a$. Despejando el flujo másico de condensado

$$\dot{m}_w = \dot{m}_{v1} - \dot{m}_{v2}$$

Usando $\dot{m}_{v1} = \omega_1 \dot{m}_a$ y $\dot{m}_{v2} = \omega_2 \dot{m}_a$, la cantidad de agua condensada por unidad de masa de aire seco circulante es

$$\frac{\dot{m}_w}{\dot{m}_a} = \omega_1 - \omega_2$$

Esta expresión exige conocer las humedades específicas ω_1 y ω_2. Puesto que no se añade ni retira humedad en la sección calefactora, se puede concluir de la conservación de la masa que $\omega_2 = \omega_3$, de manera que ω_3 se puede utilizar en la ecuación anterior en lugar de ω_2.

Balance de energía. El flujo másico del refrigerante que circula por el serpentín, $\dot{m}_r$, se puede relacionar con el de aire seco, $\dot{m}_a$, mediante un balance de energía aplicado a la sección de deshumidificación. Con $\dot{W}_{vc} = 0$, intercambio de calor con el entorno despreciable y variaciones de las energías cinética y potencial inapreciables, el balance de energía en estado estacionario se reduce a

$$0 = \dot{m}_r(h_e - h_s) + (\dot{m}_a h_{a1} + \dot{m}_{v1} h_{v1}) - \dot{m}_w h_w - (\dot{m}_a h_{a2} + \dot{m}_{v2} h_{v2})$$

donde h_e y h_s designan las entalpías específicas del refrigerante en la entrada y salida de la sección deshumidificadora, respectivamente. Utilizando $\dot{m}_{v1} = \omega_1 \dot{m}_a$ y $\dot{m}_{v2} = \omega_2 \dot{m}_a$ y $\dot{m}_w = (\omega_1 - \omega_2)\dot{m}_a$

$$0 = \dot{m}_r(h_e - h_s) + \dot{m}_a[(h_{a1} - h_{a2}) + \omega_1 h_{g1} - \omega_2 h_{g2} - (\omega_1 - \omega_2)h_{f2}]$$

donde las entalpías específicas del vapor de agua en 1 y 2 se calculan como los valores correspondientes al vapor saturado a las temperaturas T_1 y T_2, respectivamente. Puesto que se supone que el condensado a la salida es líquido saturado a T_2, $h_w = h_{f2}$. De esta ecuación se puede despejar el flujo másico de refrigerante por unidad de flujo másico de aire seco circulante

$$\frac{\dot{m}_r}{\dot{m}_a} = \frac{(h_{a1} - h_{a2}) + \omega_1 h_{g1} - \omega_2 h_{g2} - (\omega_1 - \omega_2)h_{f2}}{h_s - h_e}$$

El diagrama psicrométrico adjunto, Fig. 12.11*b*, ilustra aspectos importantes del proceso considerado. Según se indica en el diagrama, el aire húmedo se enfría primero desde el estado 1, cuya temperatura es T_1 y su humedad ω_1, al estado 2, donde la mezcla está saturada ($\phi_2 = 100\%$), la temperatura es $T_2 < T_1$ y la humedad específica $\omega_2 < \omega_1$. En el proceso de calentamiento subsiguiente, la humedad específica permanece constante, $\omega_2 = \omega_3$, y la temperatura aumenta a T_3. Puesto que los estados intermedios no son de equilibrio, estos procesos se indican en el diagrama psicrométrico por líneas discontinuas. El ejemplo que sigue proporciona una ilustración concreta.

Ejemplo 12.13

PROBLEMA DESHUMIDIFICADOR

En un deshumidificador que opera de modo estacionario entra aire húmedo a 30°C y 50% de humedad relativa, con un caudal de 280 m³/min. El aire húmedo pasa sobre un serpentín refrigerador y parte del vapor de agua se condensa. El condensado sale saturado del deshumidificador a 10°C. El aire húmedo saturado sale en una corriente separada a la misma temperatura. No hay pérdida apreciable de energía por transferencia de calor al entorno y la presión permanece constante a 1,013 bar. Determine **(a)** el flujo másico de aire seco, en kg/min, **(b)** la cantidad de agua que se condensa, en kg por kg de aire seco que atraviesa el volumen de control, y **(c)** la capacidad de refrigeración necesaria, en toneladas.

SOLUCIÓN

Conocido: En un deshumidificador entra aire húmedo a 30°C y 50% de humedad relativa con un caudal de 280 m^3/min. El condensado y el aire húmedo salen a 10°C en corrientes separadas.

Se debe hallar: El flujo másico de aire seco, en kg/min, la cantidad de condensado, en kg por kg de aire seco, y la capacidad de refrigeración necesaria, en toneladas.

Datos conocidos y diagramas:

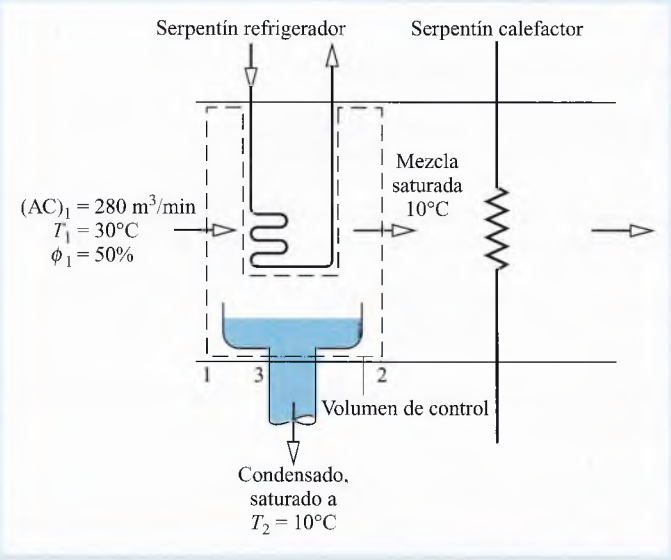


Figura E.12.13

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control que aparece en la figura adjunta opera de modo estacionario. Se desprecian las variaciones de las energías cinética y potencial, y $\dot{W}_{vc} = 0$.
2. No hay intercambio de calor apreciable con el entorno.
3. La presión permanece constante a 1,013 bar.
4. En el punto 2, el aire húmedo está saturado. El condensado sale como líquido saturado en el punto 3 a la temperatura T_2.

Análisis:

(a) En estado estacionario, los flujos másicos de aire seco a la entrada y a la salida son iguales. El flujo másico común puede calcularse a partir del caudal en la entrada

$$\dot{m}_a = \frac{(AC)_1}{v_{a1}}$$

El volumen específico del aire seco en la entrada 1, v_{a1}, se puede calcular mediante la ecuación de estado del gas ideal, de manera que

$$\dot{m}_a = \frac{(AC)_1}{(\bar{R}/M_a)(T_1/p_{a1})}$$

La presión parcial del aire seco p_{a1} se puede determinar a partir de $p_{a1} = p_1 - p_{v1}$. Utilizando la humedad relativa a la entrada ϕ_1 y la presión de saturación a 30°C de la Tabla A-2

$$p_{v1} = \phi_1 p_{g1} = (0{,}5)\ (0{,}04246) = 0{,}02123 \text{ bar}$$

Así, $p_{a1} = 1{,}013 - 0{,}02123 = 0{,}99177$ bar. Sustituyendo los valores en la expresión de $\dot{m}_a$ resulta

$$\dot{m}_a = \frac{(280\ \text{m}^3/\text{min})\,(0{,}99177 \times 10^5\ \text{N/m}^2)}{(8314/28{,}97\ \text{N}\cdot\text{m/kg}\cdot\text{K})\,(303\ \text{K})} = 319{,}35\ \text{kg/min}$$

(b) La conservación de la masa para el agua exige que $\dot{m}_{v1} = \dot{m}_{v2} + \dot{m}_w$. Puesto que $\dot{m}_{v1} = \omega_1 \dot{m}_a$ y $\dot{m}_{v2} = \omega_2 \dot{m}_a$, la velocidad a la que se condensa el agua por unidad de masa de aire seco es

$$\frac{\dot{m}_w}{\dot{m}_a} = \omega_1 - \omega_2$$

Las humedades específicas ω_1 y ω_2 se pueden calcular con la Ec. 12.43. Así, ω_1 vale

$$\omega_1 = 0{,}622\left(\frac{p_{v1}}{p_1 - p_{v1}}\right) = 0{,}622\left(\frac{0{,}02123}{0{,}99177}\right) = 0{,}0133\ \frac{\text{kg(vapor)}}{\text{kg(aire seco)}}$$

Puesto que el aire húmedo está saturado a 10°C, p_{v2} es igual a la presión de saturación a 10°C: $p_g = 0{,}01228$ bar según la Tabla A-2. La Ec. 12.43 da $\omega_2 = 0{,}0076$ kg (vapor)/kg (aire seco). Con estos valores para ω_1 y ω_2

$$\frac{\dot{m}_w}{\dot{m}_a} = 0{,}0133 - 0{,}0076 = 0{,}0057\ \frac{\text{kg (condensado)}}{\text{kg (aire seco)}}$$

(c) El calor transferido $\dot{Q}_{vc}$ del aire húmedo al refrigerante se puede determinar mediante un balance de energía. Con las hipótesis 1 y 2, la forma del balance en estado estacionario es

$$0 = \dot{Q}_{vc} + (\dot{m}_a h_{a1} + \dot{m}_{v1} h_{v1}) - \dot{m}_w h_w - (\dot{m}_a h_{a2} + \dot{m}_{v2} h_{v2}) \quad (1)$$

Como $\dot{m}_{v1} = \omega_1 \dot{m}_a$, $\dot{m}_{v2} = \omega_2 \dot{m}_a$, y $\dot{m}_w = (\omega_1 - \omega_2)\,\dot{m}_a$, la expresión anterior se convierte en

$$\dot{Q}_{vc} = \dot{m}_a\,[(h_{a2} - h_{a1}) - \omega_1 h_{g1} + \omega_2 h_{g2} + (\omega_1 - \omega_2) h_{f2}]$$

donde las entalpías específicas del vapor de agua en 1 y 2 se calculan como los valores correspondientes al vapor saturado a T_1 y T_2, respectivamente, y la entalpía específica del condensado saliente se calcula como h_f a T_2. Tomando las entalpías de las Tablas A-2 y A-22,

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{vc} &= (319{,}35)\Big[(283{,}1 - 303{,}2) - 0{,}0133(2556{,}3) \\ &\qquad + 0{,}0076(2519{,}8) + 0{,}0057(42{,}01)\Big] \\ &= -11\,084\ \text{kJ/min}\end{aligned}$$

Puesto que 1 tonelada de refrigeración equivale a un calor transferido de 211 kJ/min (Sec. 10.2), la capacidad de refrigeración necesaria es 52,5 toneladas.

---

1 Si se hubiera utilizado un diagrama psicrométrico para obtener la solución, la expresión de $\dot{Q}_{vc}$ se hubiera reordenado para quedar

$$\dot{Q}_{vc} = \dot{m}_a\,[\underline{(h_a + \omega h_v)}_2 - \underline{(h_a + \omega h_v)}_1 + (\omega_1 - \omega_2)\,h_w]$$

Los términos subrayados y las humedades específicas ω_1 y ω_2 se leerían directamente en el diagrama; la entalpía específica h_w se obtendría de la Tabla A-2 como h_f a T_2.

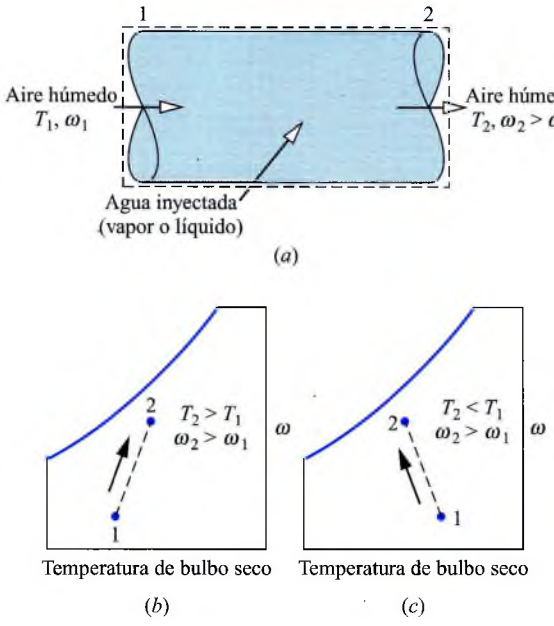


Figura 12.12 Humidificación. (*a*) Volumen de control. (*b*) Vapor inyectado. (*c*) Líquido inyectado.

12.9.2 HUMIDIFICACIÓN

A menudo es necesario aumentar el contenido en humedad del aire que circula por los espacios habitados. Una manera de hacerlo es inyectando vapor. Otra es atomizar agua líquida en el aire. Ambos casos se presentan esquemáticamente en la Fig. 12.12*a*. La temperatura del aire que sale del humidificador depende del estado del agua añadida. Si se añade vapor a una temperatura relativamente alta, tanto la humedad específica como la temperatura aumentarán. Esto se ilustra en el diagrama psicrométrico de la Fig. 12.12*b*. Si se inyecta agua líquida, el aire húmedo puede salir del humidificador con una temperatura *más baja* que la de la entrada. Esto se muestra en la Fig. 12.12*c*. En el ejemplo siguiente se estudia el caso de la inyección de vapor. El caso de la inyección de agua líquida se considera posteriormente en la siguiente sección.

Ejemplo 12.14

PROBLEMA HUMIDIFICADOR CON PULVERIZADOR DE VAPOR

En un humidificador con inyección de vapor entra aire húmedo a una temperatura de 22°C y con una temperatura de bulbo húmedo de 9°C. El flujo másico de aire seco es de 90 kg/min. El vapor de agua se inyecta saturado a 110°C y a un ritmo de 52 kg/h. No hay intercambio de calor con el entorno, y la presión es constante e igual a 1 bar a lo largo del proceso. Determine en la salida **(a)** la humedad específica y **(b)** la temperatura, en °C.

SOLUCIÓN

Conocido: En un humidificador entra aire húmedo a 22°C y temperatura de bulbo húmedo de 9°C. El flujo másico de aire seco es de 90 kg/min. El vapor saturado a 110°C se inyecta en la mezcla con un flujo másico de 52 kg/h.

Se debe hallar: La humedad específica y la temperatura, en °C, a la salida.

Datos conocidos y diagramas:

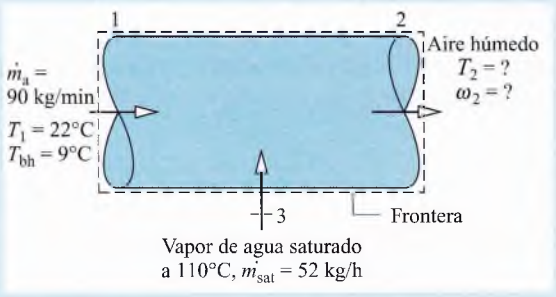


Figura E.12.14

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control que aparece en la figura adjunta opera de modo estacionario. Se desprecian las variaciones de las energías cinética y potencial y $\dot{W}_{vc} = 0$.
2. No hay intercambio de calor con el entorno.
3. La presión permanece constante a 1 bar durante el proceso.

Análisis:

(a) La humedad específica a la salida , ω_2, se puede calcular mediante los balances de masa del aire seco y del agua. Así

$$\dot{m}_{a1} = \dot{m}_{a2} \qquad \text{(aire seco)}$$
$$\dot{m}_{v1} + \dot{m}_{sat} = \dot{m}_{v2} \qquad \text{(agua)}$$

Como $\dot{m}_{v1} = \omega_1 \dot{m}_a$ y $\dot{m}_{v2} = \omega_2 \dot{m}_a$, donde $\dot{m}_a$ es el flujo másico de aire seco, el segundo balance se transforma en

$$\omega_2 = \omega_1 + \frac{\dot{m}_{sat}}{\dot{m}_a}$$

El valor de la humedad específica ω_1 se puede calcular con la Ec. 12.52 utilizando la temperatura de bulbo húmedo en lugar de la temperatura de saturación adiabática. Alternativamente, su valor puede obtenerse por inspección del diagrama psicrométrico, Fig. A-9. El resultado es $\omega_1 = 0{,}0019$ kg (vapor)/kg (aire seco). Este valor se debe verificar como ejercicio. Sustituyendo los valores en la expresión de ω_2

$$\omega_2 = 0{,}002 + \frac{(52 \text{ kg/h})(\text{h}/60 \text{ min})}{90 \text{ kg/min}} = 0{,}0116 \frac{\text{kg (vapor)}}{\text{kg (aire seco)}}$$

(b) La temperatura a la salida puede determinarse utilizando el balance de energía. Con las hipótesis 1 y 2, la forma estacionaria del balance se reduce a un caso particular de la Ec. 12.51. Esto es,

$$0 = h_{a1} - h_{a2} + \omega_1 h_{g1} + (\omega_2 - \omega_1) h_{g3} - \omega_2 h_{g2} \qquad \text{(a)}$$

Al escribir esto. las entalpías específicas del vapor de agua en 1 y 2 se están calculando como los valores correspondientes al vapor saturado, y h_{g3} representa la entalpía del vapor saturado inyectado en el aire húmedo.

Tomando las entalpías de las Tablas A-2 y A-22,

$$0 = 295{,}17 - h_{a2} + 0{,}002\,(2541{,}7) + (0{,}0116 - 0{,}002)\,(2691{,}5) - 0{,}0115 h_{g2}$$

Reagrupando

$$h_{a2} + 0{,}0115 h_{g2} = 326.1 \text{ kJ/kg (aire seco)}$$

La temperatura a la salida se puede obtener por el siguiente procedimiento iterativo. Para cada valor estimado de T_2, la entalpía del aire seco h_{a2} se obtiene de la Tabla A-22 y la del vapor de agua h_{g2} de la Tabla A-2. Se calcula el primer miembro de la ecuación con esos valores y se compara con el segundo miembro. El procedimiento continúa hasta alcanzar un acuerdo satisfactorio. El resultado es $T_2 = 24°C$, como puede comprobarse.

Solución alternativa:

La solución iterativa del apartado (b) se puede evitar utilizando el diagrama psicrométrico, Fig. A-9. Esto se facilita escribiendo el balance de energía, Ec. (a), como

$$(h_a + \omega h_g)_2 = (h_a + \omega h_g)_1 + (\omega_2 - \omega_1) h_{g3}$$

El primer término del segundo miembro se puede obtener de la Fig. A-9, en el estado definido por la intersección de la temperatura de bulbo seco a la entrada, 22°C, y la temperatura de bulbo húmedo a la entrada, 9°C. El segundo término del segundo miembro se puede evaluar con las humedades específicas ω_1 y ω_2 conocidas y el valor de h_{g3} de la Tabla A-2. El estado a la salida queda fijado por ω_2 y $(h_a + \omega h_g)_2$. La temperatura a la salida se puede leer directamente en el diagrama. El resultado es $T_2 \approx 23°C$.

12.9.3 ENFRIAMIENTO EVAPORATIVO

El enfriamiento en climas cálidos relativamente secos se puede conseguir mediante el *enfriamiento evaporativo*, que implica, o bien pulverizar agua líquida en el aire, o bien forzarlo a circular a través de un tejido que se mantiene constantemente mojado con agua, como muestra la Fig. 12.13. Debido a la baja humedad del aire que entra en el estado 1, parte del agua inyectada se evapora. La energía para la evaporación la suministra la corriente de aire, que reduce su temperatura y sale en el estado 2 con una temperatura inferior a la de su entrada. Como el aire entrante es relativamente seco, la humedad adicional que transporta la corriente de aire que sale suele ser beneficiosa.

Si el calor intercambiado con el entorno es despreciable y no se realiza trabajo $\dot{W}_{vc}$, ni hay variaciones apreciables en las energías cinética y potencial, los balances estacionarios de masa y energía para el volumen de control de la Fig. 12.13*a* se reducen a

$$(h_{a2} + \omega_2 h_{g2}) = (\omega_2 - \omega_1) h_f + (h_{a1} + \omega_1 h_{g1})$$

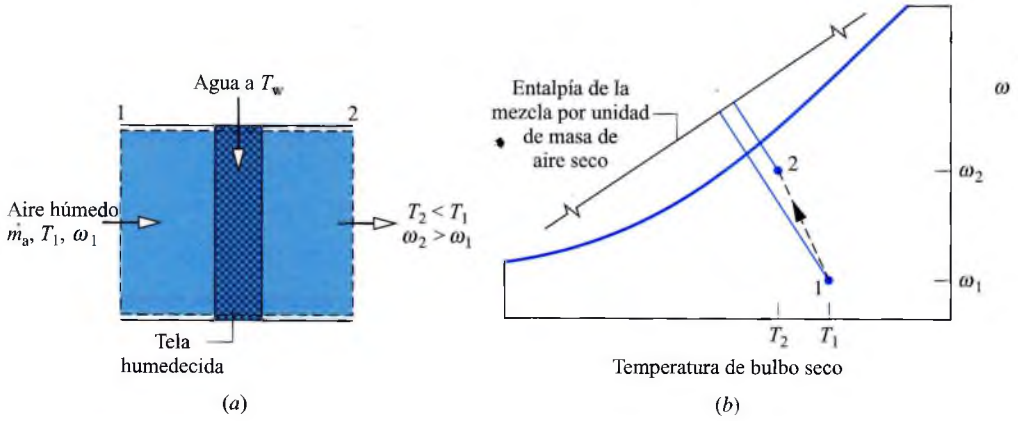


Figura 12.13 Enfriamiento evaporativo. (*a*) Esquema del equipo. (*b*) Representación sobre el diagrama psicrométrico.

donde h_f representa la entalpía específica de la corriente de líquido que entra al volumen de control. Se supone que toda el agua inyectada se evapora en la corriente de aire húmedo. El término subrayado contabiliza el aporte energético del agua inyectada. Este término es normalmente mucho menor que cualquiera de los dos términos entálpicos del aire húmedo. Por consiguiente, la entalpía de la corriente de aire permanece aproximadamente constante, según se ve en el diagrama psicrométrico de la Fig. 12.13*b*. Recordando que las isoentálpicas están muy próximas a las líneas de temperatura de bulbo húmedo constante (Sec. 12.8), se deduce que el enfriamiento evaporativo se efectúa a temperatura de bulbo húmedo casi constante.

El siguiente ejemplo recoge el análisis de un enfriamiento evaporativo.

Ejemplo 12.15

PROBLEMA ENFRIAMIENTO EVAPORATIVO

En un enfriador evaporativo entra aire a 38°C y 10% de humedad relativa, con un caudal de 8500 m^3/h, y sale del mismo a 21°C. El agua se añade a la tela empapada en estado líquido a 21°C evaporándose completamente en la corriente de aire. No hay intercambio de calor con el entorno y la presión permanece constante e igual a 1 atm durante todo el proceso. Determine **(a)** el flujo másico de agua de reposición, en kg/h, y **(b)** la humedad relativa del aire húmedo a la salida del enfriador.

SOLUCIÓN

Conocido: En un enfriador evaporativo entra aire a 38°C y $\phi = 10\%$ con un caudal de 8500 m^3/h, y sale a 21°C. El agua añadida a la tela empapada del enfriador está a 21°C.

Se debe hallar: El flujo másico de agua repuesta, en kg/h, y la humedad relativa del aire a la salida del enfriador.

Datos conocidos y diagramas:

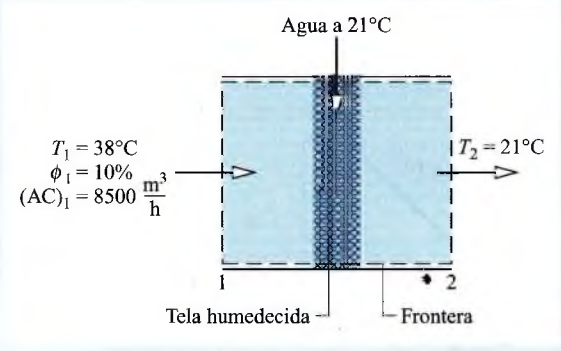


Figura E.12.15

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura adjunta opera de modo estacionario. Se desprecian las variaciones en las energías cinética y potencial y $\dot{W}_{vc} = 0$.
2. No hay transferencia de calor con el entorno.
3. El agua de reposición a la tela mojada es líquida y se evapora completamente en el aire húmedo.
4. La presión permanece constante e igual a 1 atmósfera a lo largo del proceso.

Análisis:

(a) La conservación de la masa, aplicada separadamente al aire seco y al agua, conduce como en ejemplos anteriores a

$$\dot{m}_w = \dot{m}_a(\omega_2 - \omega_1)$$

donde $\dot{m}_w$ es el flujo másico de agua de reposición al tejido empapado. Obtener $\dot{m}_w$ exige conocer ω_1, $\dot{m}_a$ y ω_2, que se van a determinar seguidamente.

La humedad específica ω_1 se puede obtener de la Ec. 12.43 que requiere p_{v1}, la presión parcial del vapor en el aire húmedo que entra al volumen de control. Utilizando la humedad relativa dada ϕ_1 y tomando p_g a T_1 de la Tabla A-2, se tiene $p_{v1} = \phi_1 p_{g1} = 0{,}0065$ atm. Con esto, $\omega_1 = 0{,}00405$ kg (vapor)/kg (aire seco).

El flujo másico de aire seco $\dot{m}_a$ se puede obtener como en ejemplos anteriores, utilizando el caudal y el volumen específico del aire seco. Así

$$\dot{m}_a = \frac{(AC)_1}{v_{a1}}$$

El volumen específico del aire seco se puede calcular con la ecuación de estado del gas ideal. El resultado es $v_{a1} = 0{,}887$ m^3/kg (aire seco). Sustituyendo valores, el flujo másico de aire seco resulta

$$\dot{m}_a = \frac{8500 \text{ m}^3/\text{h}}{0{,}887 \text{ m}^3/\text{kg(aire seco)}} = 9583 \frac{\text{kg (aire seco)}}{\text{h}}$$

Para encontrar la humedad específica ω_2, se utiliza la agrupación de los balances estacionarios de masa y energía con las hipótesis 1 y 2 para obtener

$$0 = (\dot{m}_a h_{a1} + \dot{m}_{v1} h_{v1}) + \dot{m}_w h_w - (\dot{m}_a h_{a2} + \dot{m}_{v2} h_{v2})$$

Razonando de forma semejante a la de ejemplos anteriores, esto se puede expresar como

1 $$0 = (h_a + \omega h_g)_1 + (\omega_2 - \omega_1) h_f - (h_a + \omega h_g)_2$$

donde h_f designa la entalpía específica del agua que entra a 21°C en el volumen de control. Despejando ω_2,

$$\omega_2 = \frac{h_{a1} - h_{a2} + \omega_1(h_{g1} - h_f)}{h_{g2} - h_f} = \frac{c_{pa}(T_1 - T_2) + \omega_1(h_{g1} - h_f)}{h_{g2} - h_f}$$

2 donde $c_{pa} = 1$ kJ/kg · K. Tomando h_f, h_{g1} y h_{g2} de la Tabla A-2

$$\omega_2 = \frac{1(38 - 21) + 0{,}00405\,(2570{,}7 - 88{,}1)}{(2539{,}9 - 88{,}1)}$$
$$= 0{,}0110 \frac{\text{kg(vapor)}}{\text{kg (aire seco)}}$$

Sustituyendo los valores de $\dot{m}_a$, ω_1 y ω_2 en la expresión de $\dot{m}_w$

$$\dot{m}_w = \left[9583 \frac{\text{kg (aire seco)}}{\text{h}}\right](0{,}011 - 0{,}00405) \frac{\text{kg (agua)}}{\text{kg (aire seco)}}$$
$$= 66{,}9 \frac{\text{kg(agua)}}{\text{h}}$$

(b) La humedad relativa del aire húmedo a la salida se puede calcular con la Ec. 12.44. La presión parcial del vapor de agua necesaria para resolver esta expresión se puede obtener de la Ec. 12.43

$$p_{v2} = \frac{\omega_2 p}{\omega_2 + 0{,}622}$$

Sustituyendo valores,

$$p_{v2} = \frac{0{,}011 \times 1 \text{ atm}}{(0{,}011 + 0{,}622)} = 0{,}0174 \text{ atm}$$

A 21°C, la presión de saturación es 0,0246 atm. Así, la humedad relativa a la salida es

$$\phi_2 = \frac{0{,}0174}{0{,}0246} = 0{,}707\ (70{,}7\%)$$

---

1 Puesto que el término subrayado en esta ecuación es mucho menor que cualquiera de las entalpías del aire húmedo, la entalpía de éste permanece prácticamente constante, y por tanto el proceso de enfriamiento evaporativo tiene lugar a temperatura de bulbo húmedo casi constante. Esto puede verificarse localizando en el diagrama psicrométrico los estados de entrada y salida del aire húmedo.

2 Se ha utilizado un valor constante del calor específico c_{pa} para calcular el término $(h_{a1} - h_{a2})$. Como se muestra en ejemplos precedentes, este término puede calcularse de forma alternativa utilizando la tabla de gas ideal para el aire.

12.9.4 MEZCLA ADIABÁTICA DE DOS CORRIENTES DE AIRE HÚMEDO

Un proceso común en sistemas de acondicionamiento de aire es la mezcla de corrientes de aire húmedo, tal y como se muestra en la Fig. 12.14. El objetivo del análisis termodinámico de tal proceso es, habitualmente, fijar el caudal y el estado de la corriente de salida para unos determinados caudales y estados de las dos corrientes de entrada. El comportamiento de la mezcla está gobernado por las Ecs. 12.56 que siguen.

Los balances de masa del aire seco y del vapor de agua en estado estacionario son, respectivamente

$$\begin{aligned} \dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2} &= \dot{m}_{a3} \qquad \text{(aire seco)} \\ \dot{m}_{v1} + \dot{m}_{v2} &= \dot{m}_{v3} \qquad \text{(vapor de agua)} \end{aligned} \tag{12.56a}$$

Como $\dot{m}_v = \omega \dot{m}_a$, el balance de masa para el vapor de agua se transforma en

$$\omega_1 \dot{m}_{a1} + \omega_2 \dot{m}_{a2} = \omega_3 \dot{m}_{a3} \qquad \text{(vapor de agua)} \tag{12.56b}$$

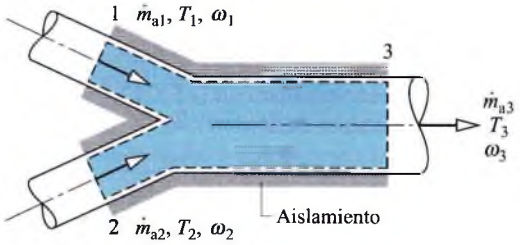


Figura 12.14 Mezcla adiabática de dos corrientes de aire húmedo.

Suponiendo que $\dot{Q}_{vc} = \dot{W}_{vc} = 0$ e ignorando los efectos de la energía cinética y potencial, el balance de energía en estado estacionario se reduce a

$$\dot{m}_{a1}(h_{a1} + \omega_1 h_{g1}) + \dot{m}_{a2}(h_{a2} + \omega_2 h_{g2}) = \dot{m}_{a3}(h_{a3} + \omega_3 h_{g3}) \qquad (12.56c)$$

donde las entalpías del vapor de agua entrante y saliente se calculan para los estados de vapor saturado a sus respectivas temperaturas de bulbo seco.

Si se conocen los flujos másicos y estados del aire en las entradas, las Ecs. 12.56 son tres ecuaciones con tres incógnitas: $\dot{m}_{a3}$, ω_3 y $(h_{a3} + \omega_3 h_{g3})$. La solución de estas ecuaciones es directa, como se ve en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 12.16

PROBLEMA MEZCLA ADIABÁTICA DE CORRIENTES HÚMEDAS

Una corriente de 142 m^3/min de aire húmedo a 5°C y de humedad específica 0,002 kg (vapor)/kg (aire seco) se mezcla con 425 m^3/min de otra corriente a 24°C y 50% de humedad relativa. La presión permanece constante en el proceso e igual a 1 atm. Determine **(a)** la humedad específica y **(b)** la temperatura, en °C, de la mezcla resultante.

SOLUCIÓN

Conocido: Una corriente de aire húmedo a 5°C, $\omega = 0{,}002$ kg (vapor)/ kg (aire seco), y un caudal de 142 m^3/min se mezcla adiabáticamente con otra corriente de 425 m^3/min de aire húmedo a 24°C y $\phi = 50\%$.

Se debe hallar: La humedad específica y la temperatura del flujo de mezcla que sale del volumen de control.

Datos conocidos y diagramas:

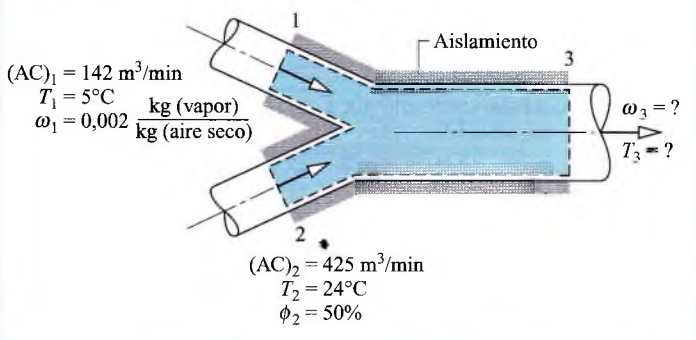


Figura E.12.16

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura adjunta opera de modo estacionario. Se pueden despreciar las variaciones en las energías cinética y potencial y $\dot{W}_{vc} = 0$.
2. No hay intercambio de calor con el entorno.
3. La presión permanece constantemente igual a 1 atm.

Análisis:

(a) La humedad específica ω_3 se puede obtener por medio de los balances de masa del aire seco y del agua, respectivamente

$$\dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2} = \dot{m}_{a3} \qquad \text{(aire seco)}$$
$$\dot{m}_{v1} + \dot{m}_{v2} = \dot{m}_{v3} \qquad \text{(vapor de agua)}$$

Como $\dot{m}_{v1} = \omega_1 \dot{m}_{a1}$, $\dot{m}_{v2} = \omega_2 \dot{m}_{a2}$ y $\dot{m}_{v3} = \omega_3 \dot{m}_{a3}$, el segundo de estos balances resulta

$$\omega_1 \dot{m}_{a1} + \omega_2 \dot{m}_{a2} = \omega_3 \dot{m}_{a3}$$

Despejando ω_3

$$\omega_3 = \frac{\omega_1 \dot{m}_{a1} + \omega_2 \dot{m}_{a2}}{\dot{m}_{a3}}$$

Como $\dot{m}_{a3} = \dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2}$, lo anterior puede expresarse como

$$\omega_3 = \frac{\omega_1 \dot{m}_{a1} + \omega_2 \dot{m}_{a2}}{\dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2}}$$

Para determinar ω_3 hay que conocer los valores de ω_2, $\dot{m}_{a1}$ y $\dot{m}_{a2}$. Los flujos másicos de aire seco, $\dot{m}_{a1}$ y $\dot{m}_{a2}$, se pueden obtener como en ejemplos anteriores utilizando los caudales dados

$$\dot{m}_{a1} = \frac{(AC)_1}{v_{a1}}, \qquad \dot{m}_{a2} = \frac{(AC)_2}{v_{a2}}$$

Los valores de v_{a1}, v_{a2} y ω_2 se encuentran fácilmente en el diagrama psicrométrico, Fig. A-9. Así, para $\omega_1 = 0{,}002$ y $T_1 = 5°C$, $v_{a1} = 0{,}79$ m^3/kg (aire seco). Para $\phi_2 = 50\%$ y $T_2 = 24°C$, $v_{a2} = 0{,}855$ m^3/kg (aire seco) y $\omega_2 = 0{,}0094$. Los flujos másicos de aire seco son, por tanto, $\dot{m}_{a1} = 180$ kg (aire seco)/min y $\dot{m}_{a2} = 497$ kg (aire seco)/min. Sustituyendo valores en la expresión de ω_3

$$\omega_3 = \frac{(0{,}002)(180) + (0{,}0094)(497)}{180 + 480} = 0{,}0074 \frac{\text{kg (vapor)}}{\text{kg (aire seco)}}$$

(b) La temperatura T_3 de la mezcla resultante se obtiene a partir del balance de energía. Con las hipótesis 1 y 2, el balance de energía se reduce a

$$\dot{m}_{a1}(h_a + \omega h_v)_1 + \dot{m}_{a2}(h_a + \omega h_v)_2 = \dot{m}_{a3}(h_a + \omega h_v)_3$$

Despejando

$$(h_{a3} + \omega_3 h_v)_3 = \frac{\dot{m}_{a1}(h_a + \omega h_v)_1 + \dot{m}_{a2}(h_a + \omega h_v)_2}{\dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2}}$$

Con $(h_a + \omega h_v)_1 = 10$ kJ/kg (aire seco) y $(h_a + \omega h_v)_2 = 47{,}8$ kJ/kg (aire seco) de la Fig. A-9 y otros valores ya conocidos,

$$(h_a + \omega h_v)_3 = \frac{180\,(10) + 497(47{,}8)}{180 + 497} = 37{,}7 \frac{\text{kJ}}{\text{kg (aire seco)}}$$

Este valor de la entalpía del aire húmedo a la salida, conjuntamente con el valor calculado de ω_3, fija el estado del aire húmedo resultante. Por inspección en la Fig. A-9, se obtiene $T_3 = 19°C$.

12.9.5 TORRES DE REFRIGERACIÓN

Las centrales termoeléctricas descargan forzosamente, por transferencia de calor, una gran cantidad de energía al entorno (Cap. 8). Aunque se emplea frecuentemente agua de algún río o lago cercano, en aquellas localidades donde no se puede obtener agua de refrigeración en cantidades suficientes o donde existen limitaciones ambientales para la temperatura a la que se puede devolver el agua al entorno, existe la alternativa de las torres de refrigeración. Éstas se emplean también para suministrar agua fría en otro tipo de plantas.

Las torres de refrigeración pueden ser de tiro *natural* o *forzado*. Sus flujos pueden ser a *contracorriente*, *cruzados* o una combinación de ambos. Un diagrama esquemático de una torre de refrigeración forzada a contracorriente se presenta en la Fig. 12.15. El agua caliente a refrigerar que entra en 1 se pulveriza en lo alto de la torre. El agua que cae pasa habitualmente a través de un conjunto de deflectores cuyo objetivo es mantenerla dispersa en gotas finas para facilitar la evaporación. En el punto 3 entra aire atmosférico que es aspirado hacia arriba por el ventilador y circula en sentido opuesto al de las gotas de agua que caen. Al interaccionar ambas corrientes, una pequeña fracción del agua se evapora en el aire húmedo, que sale en 4 con una mayor humedad específica que la que tenía al entrar en 3. La energía necesaria para la evaporación procede principalmente del agua que no se evapora, con el resultado de que el agua que sale en 2 se encuentra a menor temperatura que la que entra en 1. Puesto que parte del agua entrante se evapora, una cantidad equivalente de agua de reposición se añade en 5 de manera que el caudal de agua que retorna es el mismo que el del agua caliente que entra en 1.

En estado estacionario, los balances de masa para el aire seco y el agua y el balance de energía para el conjunto de la torre proporcionan información sobre su rendimiento. Al aplicar el balance de energía se suele despreciar el intercambio de calor con el entorno. La

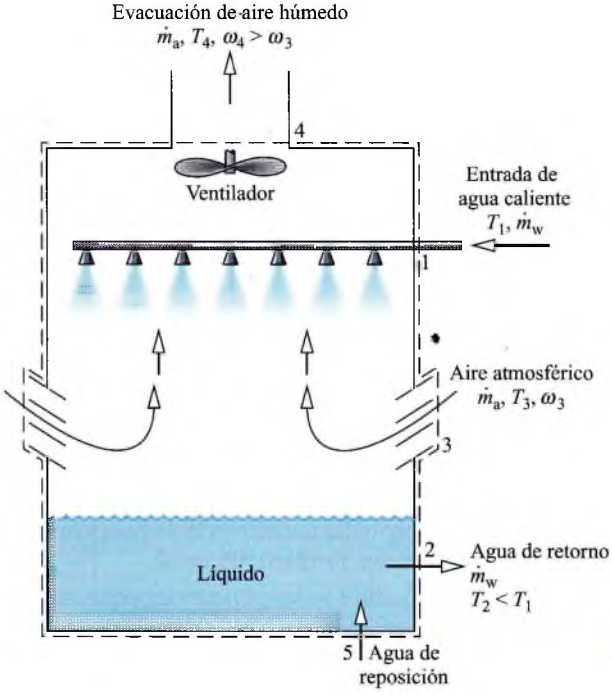


Figura 12.15 Esquema de una torre de refrigeración.

energía para mover el ventilador de las torres de tiro forzado también se puede despreciar frente a los otros intercambios de energía presentes. El ejemplo que sigue ilustra el análisis de una torre de refrigeración utilizando la conservación de la masa y de la energía junto con los datos de propiedades del aire seco y del agua.

Ejemplo 12.17

PROBLEMA TORRE DE REFRIGERACIÓN DE UNA CENTRAL TÉRMICA

Del condensador de una central térmica salen $4{,}5 \times 10^7$ kg/h de agua a 38°C hacia la torre de refrigeración. Una corriente de agua fría retorna de la torre al condensador a una temperatura de 30°C y con el mismo caudal inicial gracias al agua de aportación que se añade a 20°C en una corriente separada. El aire atmosférico entra en la torre a 25°C y 35% de humedad relativa, y sale de ella a 35°C y 90% de humedad relativa. Determínense los flujos másicos de aire seco y agua de reposición, en kg/h. La torre opera estacionariamente. Se pueden despreciar los intercambios de calor con el entorno y las variaciones en las energías cinética y potencial. La presión permanece constante a 1 atmósfera.

SOLUCIÓN

Conocido: Una corriente de agua líquida de flujo másico conocido entra en una torre de refrigeración a 38°C procedente de un condensador. La corriente de agua fría que vuelve al condensador está a 30°C y tiene el mismo caudal. El agua de reposición se aporta a 20°C. El aire atmosférico entra en la torre a 25°C y $\phi = 35\%$ y sale a 35°C y $\phi = 90\%$.

Se debe hallar: Los flujos másicos de aire seco y de agua de reposición, en kg/h.

Datos conocidos y diagramas:

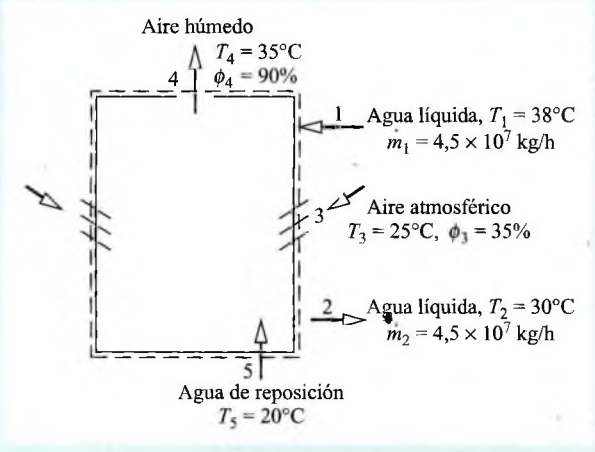


Figura E.12.17

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura adjunta opera de modo estacionario. La transferencia de calor con el entorno, y las variaciones en las energías cinética y potencial se pueden despreciar. También $\dot{W}_{vc} = 0$.
2. Al calcular las entalpías específicas, cada corriente de líquido se considera saturada a su temperatura especificada.
3. La presión es constante y vale 1 atm.

Análisis: Los flujos másicos se obtienen de los balances de masa y energía. Los balances de masa del aire seco y del agua son

$$\dot{m}_{a3} = \dot{m}_{a4} \qquad \text{(aire seco)}$$

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_5 + \dot{m}_{v3} = \dot{m}_2 + \dot{m}_{v4} \qquad \text{(agua)}$$

El flujo másico común de aire seco se representa por $\dot{m}_a$. Puesto que $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$, la segunda ecuación resulta

$$\dot{m}_5 = \dot{m}_{v4} - \dot{m}_{v3}$$

Como $\dot{m}_{v3} = \omega_3 \dot{m}_a$ y $\dot{m}_{v4} = \omega_4 \dot{m}_a$

$$\dot{m}_5 = \dot{m}_a(\omega_4 - \omega_3)$$

En consecuencia, los dos flujos másicos pedidos $\dot{m}_a$ y $\dot{m}_5$ están relacionados por esta ecuación. Otra ecuación que los une es el balance de energía.

Simplificando el balance de energía según la hipótesis 1, resulta

$$0 = \dot{m}_1 h_{w1} + (\dot{m}_a h_{a3} + \dot{m}_{v3} h_{v3}) + \dot{m}_5 h_{w5} - \dot{m}_2 h_{w2} - (\dot{m}_a h_{a4} + \dot{m}_{v4} h_{v4})$$

Calculando las entalpías del vapor de agua correspondientes a los valores de vapor saturado, a la temperatura en que se encuentran y con la entalpía de cada corriente líquida como la de líquido saturado a su temperatura respectiva, el balance de energía se convierte en

$$0 = \dot{m}_1 h_{f1} + (\dot{m}_a h_{a3} + \dot{m}_{v3} h_{g3}) + \dot{m}_5 h_{f5} - \dot{m}_2 h_{f2} - (\dot{m}_a h_{a4} + \dot{m}_{v4} h_{g4})$$

Considerando que $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$, $\dot{m}_5 = \dot{m}_a(\omega_4 - \omega_3)$, $\dot{m}_{v3} = \omega_3 \dot{m}_a$ y $\dot{m}_{v4} = \omega_4 \dot{m}_a$, y despejando $\dot{m}_a$,

1

$$\dot{m}_a = \frac{\dot{m}_1(h_{f1} - h_{f2})}{h_{a4} - h_{a3} + \omega_4 h_{g4} - \omega_3 h_{g3} - (\omega_4 - \omega_3) h_{f5}}$$

Las humedades específicas ω_3 y ω_4 se pueden determinar con la Ec. 12.43, utilizando la presión parcial del vapor de agua obtenida de su humedad relativa respectiva. Así, $\omega_3 = 0{,}00688$ kg (vapor)/kg (aire seco) y $\omega_4 = 0{,}0327$ kg (vapor)/kg (aire seco).

Con las entalpías tomadas de las Tablas A-2 y A-22, según corresponda, y los valores conocidos de ω_3, ω_4 y $\dot{m}_1$, la expresión de $\dot{m}_a$ vale

$$\dot{m}_a = \frac{(4{,}5 \times 10^7)(159{,}21 - 125{,}79)}{(308{,}2 - 298{,}2) + (0{,}0327)(2565{,}3) - (0{,}00688)(2547{,}2) - (0{,}0258)(83{,}96)}$$

$$= 2{,}03 \times 10^7 \text{ kg/h}$$

Finalmente, sustituyendo los valores conocidos en la ecuación para $\dot{m}_5$, resulta

$$\dot{m}_5 = (2{,}03 \times 10^7)(0{,}0327 - 0{,}00688) = 5{,}24 \times 10^5 \text{ kg/h}$$

---

1 La expresión obtenida arriba para $\dot{m}_a$ puede reorganizarse de la forma siguiente:

$$\dot{m}_a = \frac{\dot{m}_1(h_{f1} - h_{f2})}{(h_{a4} + \omega_4 h_{g4}) - (h_{a3} + \omega_3 h_{g3}) - (\omega_4 - \omega_3) h_{f5}}$$

Los términos subrayados se pueden obtener en un diagrama psicrométrico adecuado.

12.10 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

En este capítulo hemos aplicado los principios termodinámicos a sistemas que son mezclas de gases ideales, incluido el caso especial de las aplicaciones de la *psicrometría* que incorporan mezclas de aire-vapor de agua, con posible presencia de agua en fase líquida. Se presentan aplicaciones tanto con sistemas cerrados como con sistemas de volumen de control.

La primer parte del capítulo tiene que ver con consideraciones generales sobre mezclas de gases ideales y empieza describiendo la composición de la mezcla en términos de fracciones másicas o molares. Así, se introducen dos modelos para las relaciones P-v-T de las mezclas de gases ideales: el modelo de Dalton, que incluye el concepto de presión parcial, y el modelo de Amagat. También se introducen los medios para calcular la entalpía, la energía interna y la entropía de una mezcla mediante la suma de la contribución de cada componente con su condición en la mezcla. Se consideran casos en los que la mezcla de gases ideales sigue un proceso a composición constante o bien la propia mezcla es el resultado del proceso que siguen sus gases componentes.

En la segunda parte del capítulo estudiamos la *psicrometría*. Se introducen los términos especiales utilizados en psicrometría, entre ellos el aire húmedo, la humedad específica, la humedad relativa, la entalpía de la mezcla, así como las temperaturas de punto de rocío, de bulbo seco y de bulbo húmedo. Se explica el *diagrama psicrométrico* que supone una representación gráfica de propiedades importantes del aire húmedo. Los principios de conservación de masa y energía se formulan en términos de cantidades psicrométricas y se consideran cálculos típicos en el acondicionamiento de aire tales como la deshumidificación y humidificación, el enfriamiento evaporativo y la mezcla de corrientes de aire húmedo. También se incluye un análisis de una torre de refrigeración.

La siguiente lista proporciona una guía de estudio para este capítulo. Cuando se hayan completado el estudio del texto y los ejercicios de fin de capítulo, el estudiante deberá ser capaz de:

- escribir el significado de los conceptos listados al margen del texto del capítulo y entender cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de conceptos clave listados aquí resulta de particular importancia.
- describir la composición de una mezcla en términos de fracciones de masa o molares, empleando adecuadamente las ecs. 12.1, 12.3 y 12.6.
- relacionar presión, volumen y temperatura de una mezcla de gases ideales empleando el modelo de Dalton y calcular U, H, c_v, c_p y S para la mezcla en términos de su composición y de la respectiva contribución de cada componente.
- aplicar los principios de conservación de masa y energía y el segundo principio de la Termodinámica a los sistemas constituidos por mezclas de gases ideales.

fracción másica
fracción molar
masa molecular aparente
modelo de Dalton
presión parcial
aire seco
aire húmedo
humedad específica
humedad relativa
entalpía de la mezcla
temperatura de saturación adiabática
temperatura de bulbo seco
temperatura de bulbo húmedo
psicrómetro

Para aplicaciones de la psicrometría, el estudiante debería ser capaz de

- calcular la humedad específica, la humedad relativa, la entalpía de la mezcla y la temperatura de rocío.
- utilizar el diagrama psicrométrico.
- aplicar los principios de conservación de masa y energía y el segundo principio de Termodinámica para el análisis de procesos de acondicionamiento de aire y torres de refrigeración.

Cuestiones para reflexionar

1. ¿Son iguales las fracciones másicas en una mezcla *equimolar* de O_2 y N_2?
2. ¿Es posible tener una mezcla de dos componentes con las mismas fracciones másicas y molares?
3. ¿Cómo calcularías la relación de calores específicos, k, para una mezcla de N_2, O_2 y CO_2 a 300 K, si se conoce el análisis molar?
4. ¿Cómo calcularías la variación de entropía de un componente en una mezcla de gases ideales que sufre un proceso entre estados cuyas temperatura y presión respectivas son T_1, p_1 y T_2, p_2?
5. ¿Se generaría entropía si mezclamos dos muestras de un *mismo* gas a las *mismas* presión y temperatura?
6. ¿Qué componente de la mezcla aire-combustible en un cilindro de un motor de coche tiene la mayor fracción másica?
7. ¿Es posible que en un volumen de control en estado estacionario, en el que se cumple que los flujos de calor y trabajo son nulos, se pueda separar una mezcla *binaria* en sus componentes manteniéndose la temperatura y presión iniciales para los componentes separados?
8. ¿Qué crees que está más relacionado con el confort: la variable humedad relativa o la variable humedad específica?
9. ¿Cómo explicarías la diferente velocidad de evaporación del agua de una plato, en invierno y en verano?
10. ¿Por qué se empañan a menudo los espejos de un cuarto de baño al tomar una ducha?
11. Aunque el vapor de agua en el aire es un vapor sobrecalentado, ¿por qué podemos utilizar el valor de vapor saturado, $h_g(T)$ para representar su entalpía?
12. ¿Pueden coincidir las temperaturas de bulbo seco y húmedo?
13. ¿Cómo explicas el goteo de agua por el tubo de escape de un automóvil que se produce en una mañana fría?
14. ¿Cómo funciona el sistema de descongelación de un parabrisas en un automóvil?
15. ¿Por qué recomendarías un sistema de refrigeración evaporativo en una región húmeda y cálida como Florida? ¿Y en una región cálida y seca?

Problemas

Determinación de la composición de mezclas

12.1 Conteste a las siguientes cuestiones referentes a una mezcla de dos gases:

(a) ¿Cuándo sería *idéntico* el análisis de la mezcla en términos de fracciones molares al análisis en términos de fracciones másicas?

(b) ¿Cuándo igualaría la masa molecular aparente de la mezcla al promedio de masas moleculares de los dos gases?

12.2 El análisis molar de una mezcla de gases a 60°C, 1 bar es: 70% N_2, 20% CO_2, 10% O_2. Determine:

(a) El análisis en términos de fracciones másicas.

(b) La presión parcial de cada componente, en bar.

(c) El volumen ocupado por 20 kg de mezcla, en m^3.

12.3 El análisis molar de una mezcla de gases a 25°C y 0,1 MPa es 60% N_2, 30% CO_2, 10% O_2. Determine:

(a) El análisis en términos de fracciones másicas.

(b) La presión parcial de cada componente, en MPa.

(c) El volumen ocupado por 50 kg de mezcla, en m^3.

12.4 En un horno entra una mezcla de gases a 23°C y 1 bar con la siguiente composición molar: 40% propano (C_3H_8), 40% etano (C_2H_6), 20% metano (CH_4). Determine:

(a) La composición en términos de fracciones másicas.

(b) La presión parcial de cada componente, en bar.

(c) El flujo másico, en kg/s, para un caudal de 20 m^3/s.

12.5 Un depósito rígido que tiene un volumen de 3 m^3 contiene inicialmente una mezcla a 21°C y 1 bar consistente en 79% N_2 y 21% O_2 en base molar. Se permite que entre helio dentro del depósito hasta que la presión sea de 2 bar. Si la temperatura final de la mezcla dentro del depósito es de 27°C, determine la masa, en kg, de cada componente presente.

12.6 Un recipiente que tiene un volumen de 0,3 m^3 contiene una mezcla a 40°C y 6,9 bar con un análisis molar de: 75% O_2, 25% CH_4. Determine la masa de metano que debería añadirse y la masa de oxígeno que debería ser retirada, ambas en kg, para obtener una mezcla de composición molar 30% O_2, 70% CH_4, a la misma temperatura y presión.

Procesos a composición constante

12.7 Una mezcla contiene 3 lb de N_2 y 5 lb de CO_2. Determine:

(a) La composición en términos de las fracciones másicas.

(b) La composición en términos de las fracciones molares.

(c) El calor transferido, en BTU, requerido para elevar la temperatura de la mezcla de 40 a 100°F, a presión constante y considerando el modelo de gas ideal con calores específicos constantes.

(d) La variación de entropía de la mezcla para el proceso del apartado (c), en BTU/°R.

12.8 10 kg de una mezcla que tiene un análisis en base másica de 50% N_2, 30% CO_2 y 20% O_2 se comprime adiabáticamente desde 1 bar y 7°C hasta 5 bar y 177°C. Determine:

(a) El trabajo, en kJ.

(b) La entropía generada, en kJ/K.

12.9 Una mezcla que tiene una composición molar de 50% CO_2, 33,3% CO y 16,7% O_2 entra en un compresor a 37°C, 1 bar y 40 m/s con un flujo másico de 1 kg/s y sale a 237°C y 30 m/s. La transferencia de calor *desde* el compresor al entorno equivale al 5% de la potencia suministrada.

(a) Despreciando los efectos de la energía potencial, determine la potencia requerida por el compresor en estado estacionario, en kW.

(b) Si la compresión es politrópica, evalúe el exponente politrópico n y la presión de salida, en bar.

12.10 Una mezcla de 2 kg de H_2 y 4 kg de N_2 se comprime en un sistema cilindro-pistón en un proceso politrópico para el cual $n = 1,2$. La temperatura aumenta de 22 a 150°C. Usando valores medios para los calores específicos, determine:

(a) El calor transferido, en kJ.

(b) La variación de entropía, en kJ/K.

12.11 Una turbina de gas recibe una mezcla con la siguiente composición molar: 19% CO_2, 1,95% O_2 y 79,05% N_2 a 500 K y 0,3 MPa y un caudal de 1800 m^3/h. Los productos salen de la turbina a 350 K y 0,11 MPa. Determine la potencia desarrollada en estado estacionario, en kW, supuesto un funcionamiento adiabático y en estado estacionario.

12.12 Una mezcla que tiene una composición molar de 66% N_2, 17% CO_2 y 17% de vapor de agua entra en una turbina a 1000 K y 8 bar con un flujo másico de 2 kg/s y se expande isoentrópicamente hasta la presión de 1 bar. Ignorando los efectos de las energías cinética y potencial, determine para una operación en estado estacionario:

(a) La temperatura en la salida, en K.

(b) La potencia desarrollada por la turbina, en kW.

12.13 Una mezcla de gases que tiene un análisis molar de 60% O_2 y 40% N_2 entra en un compresor aislado térmicamente, que opera en estado estacionario a 1 bar y 20°C con un flujo másico de 0,5 kg/s y se comprime hasta 5,4 bar. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables. Para un rendimiento isoentrópico del compresor del 78%, determine:

(a) La temperatura a la salida, en °C.

(b) La potencia requerida, en kW.

(c) La generación de entropía, en kW/K.

12.14 Una mezcla que tiene un análisis molar de 60% de N_2 y 40% de CO_2 entra en un compresor aislado térmicamente que opera en estado estacionario a 1 bar y 30°C con un flujo másico de 1 kg/s y se comprime hasta 3 bar y 137°C. Despreciando los efectos de las energías cinética y potencial, determine:

(a) La potencia requerida, en kW.

(b) El rendimiento isoentrópico del compresor.

(c) La exergía destruida, en kW, para $T_0 = 300$ K.

12.15 En un intercambiador entra una mezcla equimolar de N_2 y CO_2 a –40°F, 500 lbf/in^2 y sale a la misma presión y a 500°F. El intercambiador opera en estado estacionario y los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.

(a) Usando los conceptos de mezcla de gases ideales del presente capítulo, determine el calor transferido a la mezcla, en BTU por lbmol de la mezcla que fluye.

(b) Compárese con el valor del calor transferido calculado usando el gráfico generalizado de entalpía (Fig. A-4), junto con la regla de Kay (ver Sec. 11.8).

Mezclas de gases

12.16 Un kilogramo de argón a 27°C y 1 bar está contenido en un depósito rígido conectado mediante una válvula a otro depósito rígido que contiene 0,8 kg de O_2 a 127°C y 5 bar. La válvula se abre y se permite que los gases se mezclen, alcanzándose el estado de equilibrio a 87°C. Determine:

(a) El volumen de cada depósito, en m^3.

(b) La presión final, en bar.

(c) El calor intercambiado por los gases durante el proceso, en kJ.

(d) La variación de entropía de cada gas, en kJ/K.

12.17 Un depósito rígido que contiene 2 kg de N_2 a 450 K y 7 bar está conectado mediante una válvula a otro depósito rígido que contiene 1 kg de O_2 a 300 K y 3 bar. Se abre la válvula y los gases se mezclan, alcanzándose un estado de equilibrio a 370 K. Determine:

(a) El volumen de cada depósito, en m^3.

(b) La presión final, en bar.

(c) El calor intercambiado por los gases durante el proceso en kJ.

(d) La variación de entropía de cada gas, en kJ/K.

12.18 Un depósito adiabático está dividido en dos compartimientos conectados por una válvula. Inicialmente, un compartimiento contiene 0,7 kg de CO_2 a 500 K y 6 bar y el otro contiene 0,3 kg de N_2 a 300 K y 6 bar. Se permite que los gases se mezclen hasta alcanzar el estado de equilibrio. Determine:

(a) La temperatura final, en °C.

(b) La presión final, en bar.

(c) La entropía generada, en kJ/K.

12.19 Un depósito rígido aislado térmicamente tiene dos compartimientos. Inicialmente uno contiene 0,5 kmol de CO_2 a 27°C y 2 bar y el otro contiene 1 kmol de O_2 a 152°C y 5 bar. Se permite que los gases se mezclen mientras se añaden 500 kJ de energía mediante trabajo eléctrico. Determine:

(a) La temperatura final, en °C.

(b) La presión final, en bar.

(c) La variación de exergía, en kJ.

(d) La exergía destruida, en kJ, para $T_0 = 27°C$.

12.20 Hidrógeno (H_2) a 77°C y 4 bar entra de forma estacionaria en una cámara adiabática donde se mezcla con nitrógeno (N_2), que entra a 277°C y 4 bar. La mezcla sale a 3,8 bar con una composición molar de 75% H_2 y 25% N_2. Los efectos de las energías cinética y potencial pueden despreciarse. Determine:

(a) La temperatura de la mezcla de salida, en °C.

(b) La entropía generada, en kJ/K por kmol de mezcla que sale.

12.21 Una corriente de oxígeno (O_2) a 100°F y 2 atm entra en una cámara adiabática en estado de equilibrio con un flujo másico de 1 lb/min y se mezcla con una corriente de aire que entra a 200°F y 1,5 atm con un flujo másico de 2 lb/min. La mezcla sale a una presión de 1 atm. Los efectos de las energías cinética y potencial pueden ignorarse. Basándose en que los calores específicos son constantes, determine:

(a) La temperatura de la mezcla que sale, en °C.

(b) La exergía destruida, en kJ/min, para $T_0 = 40°F$.

12.22 En una cámara adiabática en estado estacionario entra un flujo de 0,1 kmol de aire a 77°C y 1 bar y se mezcla con un flujo de 0,3 kmol/s vapor de agua que entra a 277°C y 1 bar. La mezcla sale a 1 bar. Los efectos de las energías cinética y potencial pueden despreciarse. Determine:

(a) La temperatura de salida de la mezcla, en °C.

(b) La entropía generada, en kW/K.

12.23 En una cámara de mezcla aislada térmicamente entra helio a 400 K y 1 bar, mezclándose con argón que entra a 300 K y 1 bar. La mezcla sale a una presión de 1 bar. Si el flujo de masa de argón es x veces el de helio, represente para diferentes valores de x:

(a) La temperatura de salida, en K.

(b) La exergía destruida dentro de la cámara, en kJ por kg de helio que entra.

Los efectos de las energías cinética y potencial pueden despreciarse. Tome $T_0 = 300$ K.

12.24 Una corriente de aire seco (21% O_2 y 79% N_2 en base molar) a 300 K y 0,1 MPa se *separa* en corrientes de oxígeno y nitrógeno puros, ambos a 300 K y 0,1 MPa. Se señala que el dispositivo que consigue la separación requiere un trabajo, en estado estacionario, de 1200 kJ por kmol de aire mientras se produce transferencia de calor con los alrededores a 300 K. Ignorando los efectos de las energías cinética y potencial, evalúe si la cantidad de trabajo consumido puede ser la indicada.

12.25 Se está diseñando un dispositivo para *separar* un gas natural que tiene CH_4 y C_2H_6. La fracción molar y del C_2H_6 puede variar desde 0,05 a 0,50. El dispositivo recibirá gas natural a 20°C y 1 atm con un caudal de 100 m^3/s. Las corrientes separadas de CH_4 y C_2H_6 saldrán a 20°C y 1 atm. El dispositivo operará prácticamente de forma isoterma a 20°C intercambiando calor con el entorno que está a 20°C. Ignorando los efectos de las energías cinética y potencial, determine el trabajo mínimo teórico requerido para el funcionamiento en estado estacionario, en kW.

Procesos psicrométricos

12.26 Al entrar desde el exterior, a una temperatura de 10°C, en una vivienda mantenida a 20°C, se observa que las gafas de una persona *no* se empañan. Un medidor de humedad indica que la humedad relativa en la vivienda es del 55%. ¿Puede ser correcta esta lectura? Proporcione cálculos que apoyen la respuesta.

12.27 Una cantidad fija de aire húmedo inicialmente a 1 bar y humedad relativa del 60% se comprime isotérmicamente hasta que comienza la condensación de agua. Determine la presión de la mezcla al comienzo de la condensación, en bar. Repita el cálculo para una humedad relativa del 90%.

12.28 Una vasija cuyo volumen es 0,3 m^3 contiene inicialmente aire seco a 0,1 MPa y 31°C. Se añade agua a la vasija hasta que se satura el aire a 31°C. Determine:

(a) La masa de agua añadida, en kg.

(b) La presión final en la vasija, en MPa.

12.29 Una mezcla de helio y vapor de agua a 60°C y 1 bar tiene un análisis molar del 90,4% de helio y 9,6% de vapor de agua. Si la mezcla se enfría a presión constante, determine la temperatura a la cual el vapor de agua comienza a condensar.

12.30 Un sistema consistente inicialmente en 0,5 m^3 de aire a 35°C, 1 bar y 70% de humedad relativa se enfría a presión constante a 29°C. Determine el trabajo y el calor transferido durante el proceso, ambos en kJ.

12.31 Un depósito cerrado y rígido que tiene un volumen de 3 m^3 contiene inicialmente aire a 100°C y 4,4 bar, con una humedad relativa del 40%. Determine el calor transferido, en kJ, si el contenido del depósito se enfría a:

(a) 80°C.

(b) 20°C.

12.32 Un depósito cerrado y rígido contiene inicialmente 0,24 m^3 de aire húmedo en equilibrio con 0,06 m^3 de agua líquida a 29°C y 0,1 MPa. Si el contenido del depósito se calienta hasta 140°C, determine:

(a) La presión final, en MPa.

(b) La transferencia de calor, en kJ.

12.33 Los productos de una combustión con un análisis molar de 10% CO_2, 20% H_2O y 70% N_2 entran en el tubo de escape de un motor a 1000°F y 1 atm y se enfrían mientras atraviesan el tubo, saliendo a 100°F y 1 atm. Determine el calor transferido en situación estacionaria, en kJ por kg de mezcla entrante.

12.34 Una corriente de aire a 35°C, 3 bar, humedad relativa del 30% y velocidad de 50 m/s se expande isoentrópicamente a través de una tobera. Determine la menor presión de salida, en bar, que puede lograrse sin condensación. Para esta presión de salida, determine la velocidad de salida, en m/s. La tobera opera en estado estacionario y sin cambios significativos de energía potencial.

12.35 Un depósito cerrado y rígido que tiene un volumen de 1 m^3 contiene una mezcla de N_2 y vapor de agua a 50°C y 20 bar. Las masas respectivas son 20,8 kg de N_2 y 0,034 kg de vapor de agua. Si el contenido del depósito se enfría hasta 10°C, determine el calor transferido, en kJ.

12.36 En un intercambiador de calor entra aire a 12°C, 1 atm y humedad relativa del 40%, con un caudal de 1 m^3/s. Por separado entra una corriente de aire seco a 280°C y 1 atm con un flujo másico de 0,875 kg/s y sale a 220°C. Despreciando el calor transferido entre el intercambiador de calor y su entorno, las caídas de presión de cada corriente y los efectos de las energías cinética y potencial, determine:

(a) La temperatura del aire húmedo saliente, en °C.

(b) La exergía destruida, en kW, para $T_0 = 12°C$.

12.37 En un compresor bien aislado que funciona en estado estacionario entra aire húmedo a 20°C, 1,05 bar, humedad relativa del 85% y caudal de 0,3 m^3/s. Si el aire húmedo sale a 100°C y 2 bar, determine:

(a) La humedad relativa a la salida.

(b) La potencia consumida, en kW.

(c) La generación de entropía, en kW/K.

12.38 En un volumen de control que funciona en estado estacionario entra aire húmedo a 20°C, 1 atm, humedad relativa del 43% y un caudal de 900 m^3/h y fluye a lo largo de una superficie mantenida a 65°C. Se inyecta agua líquida a 20°C a razón de 5 kg/h que se evapora en la corriente de aire. El aire húmedo sale a 32°C y 1 atm. Determine, por unidad de tiempo:

(a) El calor transferido, en kW.

(b) La generación de entropía, en kW/K.

12.39 En el recinto de una fábrica las temperaturas de bulbo seco y de bulbo húmedo son 24 y 16°C, respectivamente. Determine la humedad específica y la humedad relativa si la presión es 1 atm.

12.40 Usando el diagrama psicrométrico, Fig. A-9, determine:

(a) La humedad relativa, la humedad específica y la entalpía específica de la mezcla, en kJ por kg de aire seco, correspondientes a unas temperaturas de bulbo seco y de bulbo húmedo de 30 y 25°C, respectivamente.

(b) La humedad específica, la entalpía específica de la mezcla y la temperatura de bulbo húmedo correspondientes a una temperatura de bulbo seco de 30°C y una humedad relativa del 60%.

(c) La temperatura del punto de rocío correspondiente a las temperaturas de bulbo seco y de bulbo húmedo de 30 y 20°C, respectivamente.

12.41 Resolver el problema 12.39 utilizando el diagrama psicrométrico.

12.42 Una cantidad fija de aire inicialmente a 40°C, 1 atm y 30% de humedad relativa se enfría a presión constante hasta 20°C. Usando el diagrama psicrométrico, determine si se produce la condensación. Evalúese la cantidad de agua condensada, en kg por kg de aire seco, o si no hay condensación, determine la humedad relativa en el estado final.

12.43 El aire húmedo que un ventilador expulsa a la salida de un conducto aislado térmicamente, sale a 22°C y 60% de humedad relativa. El caudal es de 0,5 m^3/s y la potencia consumida por el ventilador en estado estacionario es de 1,3 kW. Usando el diagrama psicrométrico, determine la temperatura y la humedad relativa a la entrada del conducto.

Aplicación a sistemas de aire acondicionado y torres de refrigeración

12.44 En un deshumidificador que opera estacionariamente entra aire a 35°C, 1 atm y 50% de humedad relativa. El aire húmedo saturado y el condensado salen en corrientes separadas, ambas a 15°C. Despreciando los efectos de las energías cinética y potencial, determine utilizando las tablas:

(a) El calor transferido desde el aire húmedo, en kJ por kg de aire seco.

(b) La cantidad de agua condensada, en kg por kg de aire seco.

(c) Compruebe los resultados usando el diagrama psicrométrico.

12.45 Un aparato de aire acondicionado que opera en estado estacionario toma aire húmedo a 28°C, 1 bar y 70% de humedad relativa con un caudal de 50 m^3/min. El aire húmedo pasa primero sobre un serpentín de enfriamiento y parte del vapor de agua se condensa. El flujo de calor transferido del aire húmedo al serpentín de enfriamiento es de 11 tons. El aire húmedo saturado y el condensado salen en dos corrientes separadas del deshumidificador a la misma temperatura. El aire húmedo pasa entonces a través de una unidad de calentamiento, de que sale a 24°C, 1 bar y 40% de humedad relativa. Despreciando los efectos de las energías cinética y potencial, determine:

(a) La temperatura del aire húmedo que abandona el deshumidificador, en °C.

(b) El flujo volumétrico de aire que entra al acondicionador, en m^3/min.

(c) El flujo másico de condensación del agua, en kg/min.

(d) El calor transferido al aire que pasa a través de la unidad calefactora, en kW.

12.46 La Fig. P 12.46 muestra un compresor seguido por un refrigerador. Al compresor entra aire atmosférico a 0,1 MPa, 32°C y 75% de humedad relativa con un caudal de 2,8 m^3/min. El aire húmedo que sale del compresor a 0,689 MPa y 204°C fluye a través del refrigerador, donde se enfría a presión constante, y sale saturado a 38°C. El condensado también sale del refrigerador a 38°C. El calor transferido por el compresor al entorno se efectúa a un ritmo de 844 kJ/min. Para operación en estado estacionario y despreciando los efectos de las energías cinética y potencial, determine:

(a) La potencia requerida por el compresor, en kW.

(b) El flujo másico de condensado, en kg/min.

(c) El calor transferido por el aire húmedo al refrigerante que circula por el serpentín de enfriamiento, en toneladas de refrigeración.

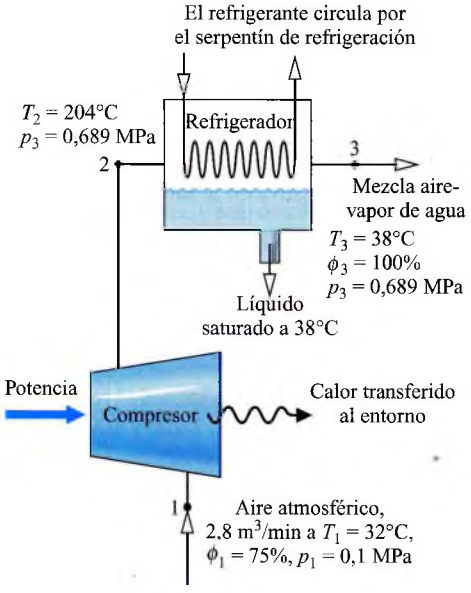


Figura P12.46

12.47 En un equipo que opera en estado estacionario entra aire húmedo a 1 atm con una temperatura de bulbo seco de 55°C y una temperatura de bulbo húmedo de 25°C. Se pulveriza agua líquida a 20°C sobre la corriente de aire, llevándolo a $P = 1$ atm, $T = 40°C$ en la salida. Determine:

(a) Las humedades relativas en la entrada y en la salida.

(b) La cantidad de agua líquida rociada, en kg por kg de aire seco.

Ignore tanto el calor transferido entre el equipo y su entorno como los efectos de las energías cinética y potencial.

12.48 En un proceso en estado estacionario, a un aula de un colegio entra aire húmedo con un determinado flujo volumétri-

co y a una temperatura T y se extrae de ella a una temperatura de 27°C y una humedad relativa del 50%. Los ocupantes añaden humedad al aire de la habitación a un ritmo de 4,5 kg/h. La humedad puede ser considerada como vapor de agua saturado a 33°C. La transferencia de calor al espacio habitado por todas las fuentes se estima que ocurre a una velocidad de 34 000 kJ/h. La presión permanece uniforme a 1 atm.

(a) Determine para el aire húmedo que entra con un caudal de 40 m^3/min, la temperatura T de suministro del aire, en °C, y la humedad relativa.

(b) Represente la temperatura T de suministro, en °C, y la humedad relativa frente al flujo volumétrico de aire sel suministro, en el intervalo 35 a 90 m^3/min.

12.49 Un flujo volumétrico de 50 m^3/min de aire a 35°C, 1 bar y 10% de humedad relativa entra en un enfriador evaporativo que funciona en estado estacionario. Agua líquida a 20°C entra en el enfriador y se evapora completamente. Del enfriador sale aire húmedo a 25°C y 1 bar. Si no hay intercambio de calor significativo entre el equipo y su entorno, determine:

(a) La cantidad de líquido que entra, en kg/min.

(b) La humedad relativa en la salida.

(c) La exergía destruida en kJ/min, para $T_0 = 20°C$.

Desprecie los efectos de las energías cinética y potencial.

12.50 La Fig. P12.50 muestra dos opciones para acondicionar el aire atmosférico en estado estacionario. En ambos casos, el aire entra a 15°C, 1 atm y 20% de humedad relativa con un caudal de 150 m^3/min, y sale a 30°C, 1 atm y 40% de humedad relativa. Un método acondiciona el aire mediante inyección de vapor de agua saturado a 1 atm. El otro método obliga al aire que entra a pasar a través de una tela empapada mantenida siempre

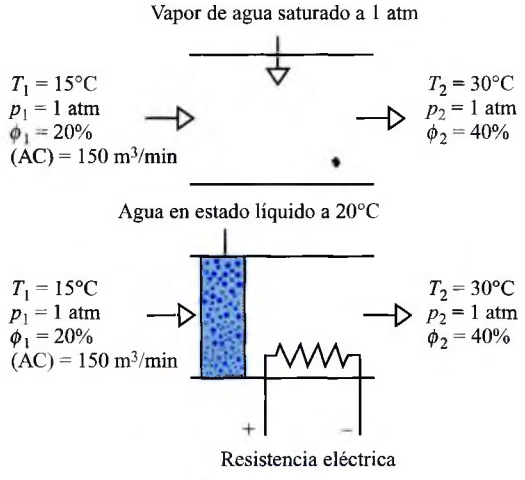


Figura P12.50

húmeda mediante agua que entra a 20°C. La corriente de aire húmedo se calienta después mediante una resistencia eléctrica. ¿Cuál de las dos opciones es preferible? Analícelas.

12.51 Usando las Ecs. 12.56b y 12.56c muestre que

$$\frac{\dot{m}_{a1}}{\dot{m}_{a2}} = \frac{\omega_3 - \omega_2}{\omega_1 - \omega_3} = \frac{(h_{a3} + \omega_3 h_{g3}) - (h_{a2} + \omega_2 h_{g2})}{(h_{a1} + \omega_1 h_{g1}) - (h_{a3} + \omega_3 h_{g3})}$$

Emplee esta relación para demostrar en un diagrama psicrométrico que el estado 3 de la mezcla está situado sobre la línea recta que conecta los estados iniciales de las dos corrientes antes de mezclarse.

12.52 Una corriente de 50 m^3/min de aire saturado a 14°C y 1 atm se mezcla adiabáticamente con una corriente de 20 m^3/min de aire húmedo a 32°C, 1 atm y 60% de humedad relativa, dando una única corriente de mezcla a 1 atm. Usando el diagrama psicrométrico junto con el procedimiento del problema 12.51, determine la humedad relativa y la temperatura, en °C, de la corriente de salida.

12.53 En una cámara bien aislada que opera en estado estacionario entra aire atmosférico con temperaturas seca y húmeda de 33 y 29°C, respectivamente, y se mezcla con aire que entra con temperaturas seca y húmeda de 16 y 12°C, respectivamente. El caudal de la corriente de menor temperatura es tres veces el de la otra corriente. Sale una única corriente de mezcla. Determine para la corriente de salida:

(a) La humedad relativa.

(b) La temperatura, en °C.

La presión es uniforme e igual a 1 atm en todas partes. Desprecie los efectos de las energías cinética y potencial.

12.54 En un proceso en estado estacionario, aire a 42°C, 1 atm y humedad relativa del 30% se mezcla adiabáticamente con una segunda corriente de aire que entra a 1 atm. Los flujos másicos de las dos corrientes son iguales. Una única corriente mezclada sale a 29°C, 1 atm y 40% de humedad relativa con un flujo másico de 2 kg/s. Para la segunda corriente que entra, determine:

(a) La humedad relativa.

(b) La temperatura, en °C.

Desprecie los efectos de las energías cinética y potencial.

12.55 Aire a 30°C, 1 bar y 50% de humedad relativa entra en una cámara aislada que opera en estado estacionario con un flujo másico de 3 kg/min y se mezcla con una corriente de aire húmedo saturado que entra a 5°C y 1 bar con un flujo másico de 5 kg/min. Una única corriente de mezcla sale a 1 bar. Determine:

(a) La humedad relativa y la temperatura, en °C, de la corriente de salida.

(b) La exergía destruida, en kW, para $T_0 = 20°C$.

Desprecie los efectos de las energías cinética y potencial.

12.56 La Fig. P12.56 muestra la mezcla adiabática y en estado estacionario de dos corrientes de aire húmedo. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables. Determine la exergía destruida, en kJ/min, para $T_0 = 35°C$.

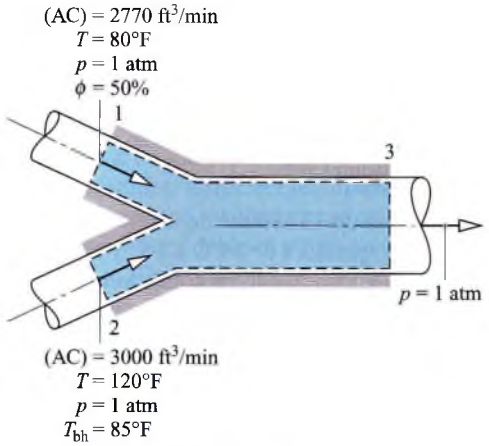


Figura P12.56

12.57 Agua procedente del condensador de una central térmica entra en una torre de enfriamiento que opera en estado estacionario, a 40°C y con un flujo másico de 10 000 kg/s. El agua enfriada a 20°C se devuelve al condensador con el mismo flujo. En la torre entra aire atmosférico a 25°C, 1 atm y 35% de humedad relativa. El aire húmedo sale a 35°C, 1 atm y 90% de humedad relativa. Se suministra agua de reposición a 20°C. Determine el flujo másico, en kg/s, de

(a) el aire atmosférico que entra

(b) el agua de reposición.

Desprecie los efectos de las energías cinética y potencial.

12.58 Agua líquida a 50°C entra en una torre de refrigeración de tiro forzado que opera en estado estacionario. El agua enfriada sale de la torre con un flujo másico de 80 kg/min. No se suministra agua de reposición. Un ventilador localizado dentro de la torre toma aire atmosférico a 17°C, 0,098 MPa y 60% de humedad relativa con un caudal de 110 m^3/min. De la torre sale aire saturado a 30°C y 0,098 MPa. La potencia del ventilador es 8 kW. Ignorando los efectos de las energías cinética y potencial, determine:

(a) El flujo másico de la corriente líquida que entra, en kg/min.

(b) La temperatura de la corriente líquida enfriada que sale, en °C.

12.59 En una torre de refrigeración que opera en régimen estacionario entra agua a 40°C con un flujo másico de 10^5 kg/h. El agua enfriada a 25°C sale de la torre de enfriamiento con el mismo flujo másico. Se suministra agua de reposición a 23°C. El aire atmosférico entra en la torre a 30°C, 1 bar y 35% de humedad relativa, y sale de ella una corriente de aire húmedo saturado a 34°C y 1 bar. Determine:

(a) Los flujos másicos del aire seco y del agua de reposición, ambos en kg/h.

(b) La exergía destruida, en kW, para $T_0 = 23°C$.

Ignore los efectos de las energías cinética y potencial.

Problemas de diseño y de final abierto

12.1D Para que exista confort en las piscinas cubiertas, las temperaturas del aire y del agua deben estar entre los 25 y los 30°C y la humedad relativa en el intervalo del 50 al 60%. Una contribución importante a la pérdida de confort *y* al uso ineficiente de la energía es la evaporación del agua desde la superficie de la piscina. A 30°C, una piscina de tamaño olímpico puede evaporar hasta 100 kg/h. El vapor de agua que transporta el aire tiene una energía que se puede recuperar en la deshumidificación y utilizar para calentar el agua de la piscina. Diseñe un medio práctico de llevar a cabo esta medida de ahorro de energía. Proponga también medios para impedir la condensación sobre las ventanas del recinto con temperaturas exteriores de hasta –5°C. En cada caso suministre un esquema del equipamiento y los cálculos adecuados que lo justifiquen.

12.2D La Fig. P12.2D muestra un enfriador por pulverización que forma parte del diseño de una planta. Justificando que sólo puede haber *adición* en el agua de reposición en la posición 3 como se desea, un ingeniero decide que la posición de la flecha en esa posición debe ser la opuesta. Analice la decisión del ingeniero y escriba un informe explicando su análisis.

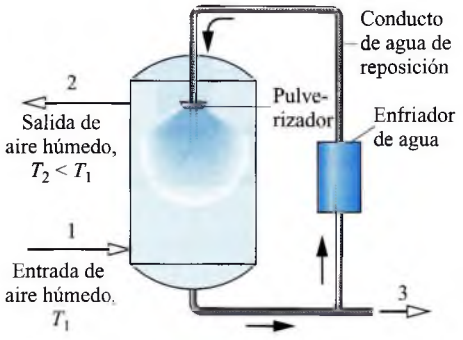


Figura P12.2D

12.3D Los cuartos de ordenadores exigen refrigeración durante todo el año para proteger los componentes electrónicos sensibles. A menudo, el aire es descargado a 15°C, o menos, en varios puntos del cuarto a través de agujeros en el falso techo. También debe humidificarse para proteger a los componentes de la *descarga electrostática*. La humedad relativa aceptable se encuentra en el intervalo del 45 al 55%. Utilizando la instrumentación adecuada, determine la humedad relativa en el cuarto de ordenadores del centro de cálculo de su universidad. Si está fuera del intervalo aceptable, compruebe la posible operación incorrecta del humidificador y sugiera medios para corregirla. Considere la opción de un sistema separado de recirculación de aire que remueva el aire relativamente caliente, añada humedad, y retorne el aire acondicionado al cuarto de ordenadores. Resuma su trabajo en forma de un informe escrito.

12.4D Se pueden realizar ahorros en la factura del agua caliente doméstica utilizando una bomba de calor que descargue en el depósito de agua caliente de un calentador convencional. Cuando el evaporador se localiza dentro del espacio habitado, se produce como consecuencia un enfriamiento *y* deshumidificación del aire de la habitación. Para una necesidades de 240 litros diarios de agua caliente (a 60°C), compare los costes anuales de electricidad de un calentador con bomba de calor con el de un calentador eléctrico convencional. Indique con un esquema cómo se puede configurar el calentador a base de bomba de calor. ¿Dónde se podría localizar el evaporador de la bomba de calor en los períodos del año en que no convenga el enfriamiento y deshumidificación del aire?

12.5D El control de los contaminantes microbianos es crucial en los quirófanos. La Fig. P12.4D ilustra el diseño propuesto para un sistema de circulación del aire en un hospital con el objetivo de un control efectivo de los agentes infecciosos. Realice una crítica de este diseño considerando, pero sin limitarse a ellos, los siguientes aspectos: ¿Por qué se establece una entrada de aire exterior del 100% en lugar de una recirculación parcial del aire mediante un filtrado que exigiera una mínima entrada de aire externo? ¿Por qué se utiliza humidificación con vapor en lugar del método más habitual con agua líquida pulverizada? ¿Por qué hay tres filtros de eficiencia creciente, y por qué se localizan según se indica? ¿Qué aspectos adicionales se podrían incorporar para mejorar la calidad del aire?

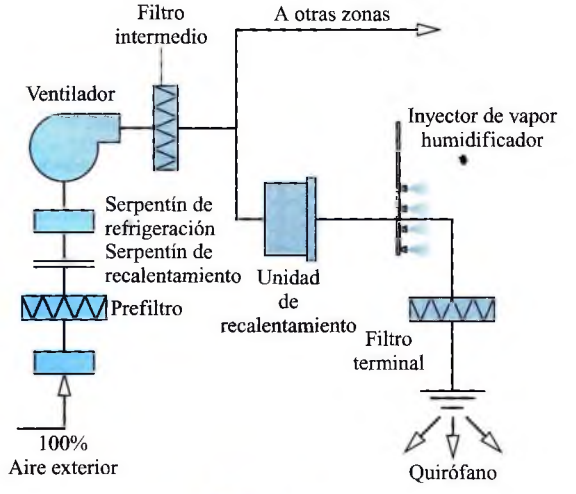


Figura P12.5D

12.6D Una zona de 13 650 m^2 de una planta industrial debe tener una temperatura de 24°C ± 1°C y una humedad relativa del 45% ± 5% cuando las condiciones exteriores en verano son de 34°C de temperatura de bulbo seco y 25°C de temperatura de bulbo húmedo. En estas condiciones, la zona recibe 2025 kW de calor transferido por la maquinaria, la iluminación, la gente y a través de ventanas, techo y paredes. Un sistema convencional de aire acondicionado suministraría 134 m^3/s de aire que abandonaría el serpentín de enfriamiento a 12°C. Se propone un sistema que conseguiría una reducción sustancial del caudal de aire mediante la pulverización de agua en la habitación desde varios puntos en el techo con un caudal estimado de 0,19 litros/s. En este diseño el aire abandonaría el serpentín de enfriamiento casi saturado a 10,9°C. Indique cualquier aspecto especial que tal instalación de pulverización del agua debiera tener. ¿Dónde se producirían ahorros con el sistema propuesto: en el equipamiento, en los costos anuales de operación, o en ambos? Discútalo.

12.7D La *climatización* de las casas existentes y la construcción más hermética de las nuevas puede conducir a niveles de humedad en la estación invernal que exceden las normas de confort y salubridad. En lugares donde los inviernos tienden a ser húmedos no se puede esperar que las infiltraciones de aire exterior reduzcan los niveles de humedad interior y para ese propósito se emplean frecuentemente deshumidificadores eléctricos portátiles. Estos deshumidificadores no sólo reducen la humedad sino que actúan también como bombas de calor, ya que suministran al ambiente la energía de accionamiento del aparato más la energía cedida por el agua al condensarse. Debido a este aspecto de bomba de calor, se ha afirmado que el coste de operación del deshumidificador es compensado por una reducción del costo de calefacción. Evalúe esta afirmación.

12.8D Los edificios de áreas húmedas y cálidas necesitan frecuentemente enfriamiento y deshumidificación a la vez. La Fig. 12.11 muestra una forma de alcanzar este objetivo. Sin embargo, es posible un uso más eficiente de la energía con un sistema en el cual se pasa el aire ambiente en primer lugar por un sistema de deshumidificación por desecación y luego se enfría mediante un ciclo de refrigeración por com-

presión de vapor accionado por un motor de combustión interna organizado de forma que el agente secante se regenere utilizando el calor residual del motor. Desarrolle un diagrama esquemático del sistema integrado. Especifique el sistema de desecación, incluyendo su geometría, y el medio secante.

12.9D Como ingeniero de una consultora ha sido requerido para recomendar formas de proporcionar enfriamiento por condensación para una propuesta de expansión de un 25 % de una planta local de generación de electricidad. Considere la posibilidad de utilizar torres de enfriamiento húmedo, torres de enfriamiento seco, y enfriamiento en lagos. Considere soluciones relevantes desde el punto de vista ambiental, el efecto sobre el rendimiento de la central y los costes. escriba un informe con el detalle de sus recomendaciones.

12.10D La mayor parte de los supermercados utiliza sistemas de acondicionamiento diseñados fundamentalmente para control de temperatura, y éstas producen habitualmente una humedad relativa en torno al 55%. Con esta humedad es necesario consumir una importante cantidad de energía para eliminar la escarcha y la condensación ausentes de los mostradores refrigerados. Investigue las tecnologías existentes para reducir la humedad a niveles del 40-45% y reducir, así, los problemas de escarcha y condensación. Haga una estimación del ahorro de energía que sería posible si su estrategia se aplicara a los supermercados de su localidad.

MEZCLAS REACTIVAS Y COMBUSTIÓN

13

Introducción

El ***objetivo*** de este capítulo es el estudio de sistemas en los que tienen lugar reacciones químicas. Puesto que la *combustión* de hidrocarburos se da en la mayor parte de los dispositivos de producción de potencia (Caps. 8 y 9), se hace hincapié en este tipo de reacción.

objetivo del capitulo

El análisis termodinámico de los sistemas reactivos es, básicamente, una extensión de los principios introducidos hasta aquí. Los conceptos aplicados en la primera parte del capítulo, relacionados con los fundamentos de la combustión, son los mismos: conservación de la masa, conservación de la energía y segundo principio. Sin embargo, es necesario modificar los métodos utilizados para evaluar la entalpía, la energía interna y la entropía específicas para tener en cuenta los cambios en la composición química. Sólo la forma en que se calculan estas propiedades representa una variación de los métodos utilizados hasta ahora, por lo que, una vez determinadas, su uso en los balances de energía y entropía del sistema considerado, es el mismo que en los capítulos anteriores. En la segunda parte del capítulo se extiende el concepto de exergía del Cap. 7, incorporando la exergía química.

Los principios desarrollados en este capítulo permiten determinar la composición de equilibrio de una mezcla de sustancias químicas. Este problema se estudia en el capítulo siguiente. La *disociación* también se deja para entonces. La predicción de *las velocidades de reacción* no entra en el ámbito de la Termodinámica clásica, por lo que la Cinética química, que trata de las velocidades de reacción, no se discute en este texto.

FUNDAMENTOS DE LA COMBUSTIÓN

13.1 EL PROCESO DE COMBUSTIÓN

Cuando tiene lugar una reacción química, los enlaces de las moléculas de los ***reactivos*** se rompen, y los átomos y electrones se reagrupan para formar los ***productos***. En las reacciones de combustión, la oxidación rápida de los elementos reactivos del combustible trae como consecuencia la liberación de energía al formarse los productos de la combustión. Los tres elementos activos más importantes en los combustibles habituales son el carbono, el hidrógeno y el azufre. En general, el azufre contribuye poco a la energía liberada pero es la causa de problemas importantes de contaminación y corrosión.

reactivos
productos

combustión completa

La ***combustión es completa*** si todo el carbono presente en el combustible se ha transformado en dióxido de carbono, todo su hidrógeno en agua, todo su azufre en dióxido de azufre y todos los demás componentes se han oxidado completamente. Si estas condiciones no se cumplen, la combustión es *incompleta*.

En este capítulo tratamos con las reacciones de combustión expresadas por las ecuaciones químicas de la forma

$$\text{reactivos} \rightarrow \text{productos}$$

o

$$\text{combustible} + \text{comburente} \rightarrow \text{productos}$$

Al considerar reacciones químicas hay que recordar que la masa se conserva, de manera que la masa de los productos es igual a la de los reactivos. La masa total de cada *elemento* químico debe ser igual en ambos miembros de la ecuación, aunque los elementos existan en compuestos químicos diferentes en reactivos y los productos. Sin embargo, el número de moles de los productos puede ser distinto del de los reactivos.

Por ejemplo... considérese la combustión completa del hidrógeno con el oxígeno

$$1\,H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow 1\,H_2O \tag{13.1}$$

En este caso, los reactivos son el hidrógeno y el oxígeno. El hidrógeno es el combustible y el oxígeno el comburente (oxidante). El agua es el único producto de la reacción. Los coeficientes numéricos de la ecuación, que preceden a los símbolos químicos para dar iguales cantidades de cada elemento químico en ambos miembros de la ecuación, se denominan ***coeficientes estequiométricos***. En otras palabras, la Ec. 13.1 establece

coeficientes estequiométricos

$$1\ \text{kmol}\ H_2 + \frac{1}{2}\ \text{kmol}\ O_2 \rightarrow 1\ \text{kmol}\ H_2O$$

Nótese que el número total de moles en ambos miembros de la Ec. 13.1 no es el mismo. Sin embargo, al conservarse la masa, la masa total de los productos debe ser igual a la de los reactivos. Puesto que 1 kmol de H_2 pesa 2 kg, 1/2 kmol de O_2 pesa 16 kg y 1 kmol de H_2O pesa 18 kg, la Ec. 13.1 se puede interpretar estableciendo

$$2\ \text{kg}\ H_2 + 16\ \text{kg}\ O_2 \rightarrow 18\ \text{kg}\ H_2O \quad \blacktriangle$$

En el resto de esta sección se considera la naturaleza del combustible, del oxidante y de los productos de la combustión que intervienen normalmente en diferentes aplicaciones prácticas de la combustión.

COMBUSTIBLES

Un *combustible* es simplemente una sustancia susceptible de ser quemada. En este capítulo se pone énfasis en los hidrocarburos, que contienen carbono e hidrógeno. Pueden contener también azufre y otros elementos químicos. Estos combustibles pueden existir en estado sólido, líquido o gaseoso.

Los hidrocarburos líquidos se extraen normalmente del petróleo crudo mediante procesos de craqueo y destilación. Ejemplos son la gasolina, el gasóleo, el keroseno y otros tipos de combustibles petrolíferos. La mayor parte de estos combustibles líquidos son mezclas de hidrocarburos cuya composición se da habitualmente en términos de sus frac-

ciones de masa. Para mayor sencillez de los cálculos, la gasolina se considera frecuentemente como octano, C_8H_{18}, y el gasóleo como dodecano, $C_{12}H_{26}$.

Los hidrocarburos gaseosos se obtienen de los pozos de gas natural o se producen en ciertos procesos químicos. El gas natural consiste habitualmente en una mezcla de varios hidrocarburos diferentes cuyo constituyente mayoritario es el metano, CH_4. La composición de los combustibles gaseosos se da habitualmente en función de las fracciones molares. Los hidrocarburos gaseosos y los líquidos se pueden sintetizar a partir de carbón, de arenas asfálticas y de esquistos bituminosos.

El carbón es un combustible sólido familiar. Su composición varía considerablemente con el yacimiento. Para cálculos de combustión la composición del carbón se expresa habitualmente como análisis elemental. Este tipo de *análisis elemental* da la composición en *base másica* en términos de las cantidades relativas de los elementos químicos (carbono, azufre, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno) y ceniza.

MODELO PARA EL AIRE DE COMBUSTIÓN

El oxígeno es necesario en toda reacción de combustión. El oxígeno puro se utiliza solamente en aplicaciones especiales tales como el corte y la soldadura. En la mayoría de las aplicaciones de la combustión es el aire el que proporciona el oxígeno necesario. La composición de una muestra típica de aire seco se da en la Tabla 12.1. Sin embargo, para los cálculos de combustión de este libro se utiliza el siguiente modelo simplificado:

- Todos los componentes del aire distintos del oxígeno y del nitrógeno se incluyen junto a este último. En consecuencia, se considera que el aire está compuesto de un 21% de oxígeno y un 79% de nitrógeno en base molar. Con esta idealización, la relación molar entre nitrógeno y oxígeno es 0,79/0,21 = 3,76. Por tanto, cuando el aire suministra el oxígeno en una reacción de combustión, cada mol de oxígeno va acompañado de 3,76 moles de nitrógeno. El aire considerado aquí no contiene vapor de agua. Cuando el aire presente en la combustión es *húmedo*, al escribir la ecuación de combustión hay que considerar el vapor de agua presente.

CRITERIO METODOLÓGICO

- Supondremos también que el nitrógeno presente en el aire de combustión *no* reacciona. Es decir, el nitrógeno se considera inerte. Sin embargo, el nitrógeno, como uno de los productos de la reacción, se encuentra a la misma temperatura que los otros productos, por lo que sufre un cambio de estado si éstos se encuentran a temperatura diferente de la del aire antes de la combustión. Si se alcanza una temperatura suficientemente alta, el nitrógeno puede formar compuestos como el óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno. Incluso simples trazas de óxidos de nitrógeno presentes en los gases emitidos por los motores de combustión interna pueden ser una fuente de contaminación del aire.

Relación aire-combustible. Dos parámetros frecuentemente utilizados para cuantificar las cantidades de combustible y de aire en un proceso particular de combustión son la ***relación aire-combustible*** y su inversa, la relación combustible-aire. La primera es simplemente el cociente entre la cantidad de aire en una reacción y la cantidad de combustible. Este cociente se puede escribir en base molar (moles de aire dividido por moles de combustible) o en base másica (masa de aire dividida por masa de combustible). La transformación entre estos valores se hace utilizando las masas moleculares del aire, M_{aire}, y del combustible, M_{comb},

relación aire-combustible

$$\frac{\text{masa de aire}}{\text{masa de combustible}} = \frac{\text{moles de aire} \times M_{\text{aire}}}{\text{moles de combustible} \times M_{\text{comb}}}$$
$$= \frac{\text{moles de aire}}{\text{moles de combustible}} \left(\frac{M_{\text{aire}}}{M_{\text{comb}}} \right)$$

o

$$AC = \overline{AC} \left(\frac{M_{\text{aire}}}{M_{\text{comb}}} \right) \tag{13.2}$$

donde $\overline{AC}$ es el cociente aire-combustible en base molar y AC en base másica. Para los cálculos de combustión de este libro la masa molecular del aire se toma igual a 28,97. La Tabla A-1 proporciona las masas moleculares de varios hidrocarburos importantes. Puesto que AC es un cociente, tiene el mismo valor aunque las cantidades de aire se expresen en unidades del SI o en unidades inglesas.

Aire teórico. La cantidad mínima de aire que proporciona oxígeno suficiente para la combustión completa de todo el carbono, hidrógeno y azufre presente en el combustible se llama ***cantidad teórica de aire***. Los productos de la combustión en ese caso serán dióxido de carbono, agua, dióxido de azufre y el nitrógeno que acompaña al oxígeno en el aire, además de cualquier nitrógeno contenido en el combustible. En los productos no aparecerá oxígeno libre.

cantidad teórica de aire

Por ejemplo... determinemos la cantidad teórica de aire para la combustión completa de una cierta cantidad de metano. En esta reacción los productos contienen solamente dióxido de carbono, agua y nitrógeno. La reacción es

$$CH_4 + a(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow bCO_2 + cH_2O + dN_2 \tag{13.3}$$

donde a, b, c y d representan los moles de oxígeno, dióxido de carbono, agua y nitrógeno. Al escribir el primer miembro de la Ec. 13.3 se considera que 3,76 moles de nitrógeno acompañan a cada mol de oxígeno. Aplicando el principio de conservación de la masa al carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, respectivamente, resultan cuatro ecuaciones para cuatro incógnitas

$$\begin{aligned} \text{C:} \quad & b = 1 \\ \text{H:} \quad & 2c = 4 \\ \text{O:} \quad & 2b + c = 2a \\ \text{N:} \quad & d = 3{,}76a \end{aligned}$$

Resolviendo estas ecuaciones, la ecuación química *estequiométrica* es

$$CH_4 + 2(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 7{,}52N_2 \tag{13.4}$$

El coeficiente 2 delante del término $(O_2 + 3{,}76N_2)$ en la Ec. 13.4 es el número de moles de *oxígeno* en el aire de combustión necesarios por mol de combustible y *no es* la cantidad de aire. Así pues, la cantidad de aire de combustión es 2 moles de oxígeno *más* $2 \times 3{,}76$ moles de nitrógeno, lo que da un total de 9,52 moles de aire por mol de combustible. Así, para la reacción dada por la Ec. 13.4, la relación aire-combustible en base molar es 9,52. Para calcular la relación aire-combustible en base másica se utiliza la Ec. 13.2 para escribir

$$AC = \overline{AC}\left(\frac{M_{\text{aire}}}{M_{\text{comb}}}\right) = 9{,}5\left(\frac{28{,}97}{16{,}04}\right) = 17{,}19 \quad \blacktriangle$$

Normalmente la cantidad de aire suministrado no coincide con la teórica. La cantidad de aire realmente suministrado se expresa habitualmente en términos del ***porcentaje del aire teórico*** *o estequiométrico.* Por ejemplo, 150% del aire teórico significa que el aire realmente suministrado es 1,5 veces la cantidad teórica de aire. Alternativamente, la cantidad real de aire utilizado se puede expresar como ***porcentaje de exceso*** o *porcentaje de defecto* del aire. Por ejemplo, 150% del aire teórico equivale al 50% de exceso de aire, y 80% de aire estequiométrico o teórico es lo mismo que el 20% de defecto de aire.

porcentaje del aire teórico

porcentaje de exceso de aire

Por ejemplo... considérese la combustión *completa* de metano con un 150% del aire estequiométrico (50% de exceso de aire). La ecuación química ajustada es

$$CH_4 + (1{,}5)(2)(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + O_2 + 11{,}28N_2 \qquad (13.5)$$

En esta ecuación la cantidad de aire por mol de combustible es 1,5 veces la cantidad teórica determinada por la Ec. 13.4. En consecuencia, la relación aire-combustible es 1,5 veces el determinado para la Ec. 13.4. Puesto que se supone combustión completa, los productos sólo contienen dióxido de carbono, agua, nitrógeno y oxígeno. El exceso de aire suministrado aparece en los productos como oxígeno sin combinar y una mayor cantidad de nitrógeno que la de la Ec. 13.4, basada en la cantidad teórica de aire. ▲

El ***dosado relativo*** es el cociente entre la relación combustible-aire real y la relación combustible-aire para una combustión completa con la cantidad teórica de aire. Se dice que los reactivos forman una mezcla *pobre* cuando el dosado relativo es menor que uno. Cuando es mayor que uno, se dice que los reactivos forman una mezcla *rica.*

dosado relativo

En el Ejemplo 13.1 utilizamos la conservación de masa para obtener el ajuste de reacciones químicas. Se calcula también la relación aire-combustible para cada reacción.

Ejemplo 13.1

PROBLEMA CÁLCULO DE LA RELACIÓN AIRE-COMBUSTIBLE

Determine la relación aire-combustible en bases molar y másica para la combustión completa de octano, C_8H_{18}, con **(a)** la cantidad estequiométrica de aire, **(b)** el 150% del aire estequiométrico (50% de exceso de aire).

SOLUCIÓN

Conocido: Se quema completamente octano, C_8H_{18}, con (a) la cantidad teórica de aire, (b) el 150% del aire teórico.

Se debe hallar: La relación aire-combustible en base molar y másica.

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada mol de oxígeno del aire de combustión va acompañado solamente de 3,76 moles de nitrógeno.
2. El nitrógeno es inerte.
3. La combustión es completa.

Análisis:

(a) En la combustión completa de C_8H_{18}, con la cantidad estequiométrica de aire, los productos contienen solamente dióxido de carbono, agua y nitrógeno. Es decir,

$$C_8H_{18} + a(O_2 + 3{,}76\ N_2) \rightarrow bCO_2 + cH_2O + dN_2$$

Aplicando el principio de conservación de la masa al carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, respectivamente, da

$$\begin{aligned} \text{C}: &\quad b = 8 \\ \text{H}: &\quad 2c = 18 \\ \text{O}: &\quad 2b + c = 2a \\ \text{N}: &\quad d = 3{,}76a \end{aligned}$$

La resolución de estas ecuaciones da: $a = 12{,}5$, $b = 8$, $c = 9$, $d = 47$. La ecuación química ajustada es pues

$$C_8H_{18} + 12{,}5(O_2 + 3{,}76\ N_2) \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 47N_2$$

La relación aire-combustible en base molar es

$$\overline{AC} = \frac{12{,}5 + 12{,}5(3{,}76)}{1} = \frac{12{,}5(4{,}76)}{1} = 59{,}5\ \frac{\text{kmol(aire)}}{\text{kmol(combustible)}}$$

La relación aire-combustible en base másica es

$$AC = \left[59{,}5\ \frac{\text{kmol(aire)}}{\text{kmol(combustible)}}\right]\left[\frac{28{,}97\ \frac{\text{kg(aire)}}{\text{kmol(aire)}}}{114{,}22\ \frac{\text{kg(combustible)}}{\text{kmol(combustible)}}}\right] = 15{,}1\ \frac{\text{kg(aire)}}{\text{kg(combustible)}}$$

(b) Para el 150% del aire estequiométrico, la ecuación química de la combustión completa toma la forma

$$C_8H_{18} + 1{,}5\ (12{,}5)\ (O_2 + 3{,}76\ N_2) \rightarrow bCO_2 + cH_2O + dN_2 + eO_2$$ **1**

Aplicando la conservación de la masa,

$$\begin{aligned} \text{C}: &\quad b = 8 \\ \text{H}: &\quad 2c = 18 \\ \text{O}: &\quad 2b + c + 2e = (1{,}5)\ (12{,}5)\ (2) \\ \text{N}: &\quad d = (1{,}5)\ (12{,}5)\ (3{,}76) \end{aligned}$$

La solución de estas ecuaciones da: $b = 8$, $c = 9$, $d = 70{,}5$, $e = 6{,}25$, dando la siguiente ecuación química ajustada

$$C_8H_{18} + 18{,}75\ (O_2 + 3{,}76\ N_2) \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 70{,}5N_2 + 6{,}25O_2$$

La relación aire-combustible en base molar es

$$\overline{AC} = \frac{18{,}75(4{,}76)}{1} = 89{,}25\ \frac{\text{kmol(aire)}}{\text{kmol (combustible)}}$$

En base másica, la relación aire-combustible es 22,6 kg (aire)/kg (combustible), como puede comprobarse.

---

1 Cuando la combustión se realiza con *exceso de aire*, el oxígeno aparece entre los productos, además del dióxido de carbono, agua y nitrógeno.

DETERMINACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LA COMBUSTIÓN

En cada uno de los ejemplos anteriores se suponía que la combustión era completa. Para un hidrocarburo, esto significa que los únicos productos contemplados serán CO_2, H_2O y N_2, con O_2 presente cuando haya exceso de aire. Si se especifica el combustible y la combustión es completa, las cantidades respectivas de los productos pueden determinarse aplicando el principio de conservación de masa a la ecuación química. El procedimiento para obtener la ecuación química ajustada de una reacción *real* cuya combustión sea incompleta no es siempre tan directo.

La combustión es el resultado de una serie de reacciones químicas muy complicadas y rápidas, y los productos que se forman dependen de muchos factores. Cuando se quema un combustible en el cilindro de un motor de combustión interna, los productos de la reacción varían con la temperatura y la presión en el cilindro. En cualquier equipo de combustión, el grado de mezcla de aire y combustible es una forma de control de las reacciones que tienen lugar una vez encendida la mezcla de aire y combustible. Aunque la cantidad de aire suministrada en un proceso de combustión real puede ser mayor que la estequiométrica, no es infrecuente la aparición entre los productos de algo de monóxido de carbono y de oxígeno no utilizado. Esto se puede deber a un mezclado insuficiente, a un tiempo escaso para completar la combustión, o a otros factores. Cuando la cantidad de aire suministrado es menor que la estequiométrica, los productos pueden incluir CO_2 y CO, y también puede haber combustible inquemado en los productos. A diferencia de los casos de combustión completa considerados antes, los productos de la combustión de una combustión real y sus cantidades relativas solamente se pueden determinar *por medición*.

Entre los diversos aparatos para la determinación experimental de la composición de los productos de la combustión están el *analizador Orsat*, el *cromatógrafo de gases*, el *analizador por infrarrojos* y el *detector de ionización de llama*. Los datos de estos instrumentos se utilizan para determinar las fracciones molares de los productos gaseosos de la combustión. Los análisis se realizan habitualmente en base "seca". En un ***análisis en base seca*** las fracciones molares se dan para todos los productos gaseosos *excepto* el vapor de agua. En los Ejemplos 13.2 y 13.3 se muestra cómo los análisis de los productos de la reacción se pueden utilizar para determinar las ecuaciones químicas de las reacciones.

análisis en base seca

Puesto que al quemar hidrocarburos se forma agua, la fracción molar del vapor de agua en los productos gaseosos de la combustión puede ser importante. Si los productos gaseosos de la combustión se enfrían a presión de la mezcla constante, el vapor de agua empieza a condensar cuando se alcanza la *temperatura de rocío*. El agua depositada en conductos, silenciadores y otras partes metálicas puede producir corrosión, por lo que es importante conocer la temperatura de rocío. En el Ejemplo 13.2 se muestra cómo se determina la temperatura de rocío y también otras características del análisis de los productos en base seca.

Ejemplo 13.2

PROBLEMA EL ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS EN BASE SECA

Se quema metano, CH_4, con aire seco. El análisis molar de los productos en base seca es 9,7% de CO_2, 0,5% de CO, 2,95% de O_2 y 86,85% de N_2. Determine **(a)** la relación aire-combustible en ambas bases, molar y másica, **(b)** el porcentaje del aire teórico, **(c)** la temperatura de rocío de los productos, en °C, si la presión es 1 atm.

SOLUCIÓN

Conocido: Se quema metano con aire seco. Se proporciona el análisis molar de los productos en base seca.

Se debe hallar: (a) la relación aire-combustible en base molar y másica, (b) el porcentaje del aire estequiométrico, y (c) la temperatura de rocío de los productos, en °C, si la presión es 1 atm.

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada mol de oxígeno del aire de combustión va acompañado de 3,76 moles de nitrógeno, que es inerte.
2. Los productos forman una mezcla de gases ideales.

Análisis:

1 **(a)** Un planteamiento adecuado de la solución es partir de 100 kmol de productos secos. La ecuación química es entonces

$$a\text{CH}_4 + b(\text{O}_2 + 3{,}76\ \text{N}_2) \rightarrow 9{,}7\text{CO}_2 + 0{,}5\text{CO} + 2{,}95\text{O}_2 + 86{,}85\text{N}_2 + c\text{H}_2\text{O}$$

Además de los 100 kmol de productos secos considerados, debe incluirse el agua como un producto.

Aplicando la conservación de la masa al carbono, hidrógeno y oxígeno, respectivamente,

$$\begin{aligned} \text{C}: &\quad 9{,}7 + 0{,}5 = a \\ \text{H}: &\quad 2c = 4a \\ \text{O}: &\quad (9{,}7)(2) + 0{,}5 + 2(2{,}95) + c = 2b \end{aligned}$$

2 La solución de este conjunto de ecuaciones da $a = 10{,}2$, $b = 23{,}1$, $c = 20{,}4$. La ecuación química ajustada es

$$10{,}2\text{CH}_4 + 23{,}1(\text{O}_2 + 3{,}76\ \text{N}_2) \rightarrow 9{,}7\text{CO}_2 + 0{,}5\text{CO} + 2{,}95\text{O}_2 + 86{,}85\text{N}_2 + 20{,}4\text{H}_2\text{O}$$

En base molar, la relación aire-combustible es

$$\overline{AC} = \frac{23{,}1(4{,}76)}{10{,}2} = 10{,}78 \frac{\text{kmol(aire)}}{\text{kmol(combustible)}}$$

En base másica

$$AC = (10{,}78)\left(\frac{28{,}97}{16{,}04}\right) = 19{,}47 \frac{\text{kg(aire)}}{\text{kg(combustible)}}$$

(b) La ecuación química ajustada de la combustión completa del metano con el aire *estequiométrico* es

$$\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + 3{,}76\ \text{N}_2) \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7{,}52\text{N}_2$$

La relación aire teórico-combustible en base molar es

$$(\overline{AC})_{\text{teórico}} \frac{2(4{,}76)}{1} = 9{,}52 \frac{\text{kmol(aire)}}{\text{kmol(combustible)}}$$

El porcentaje del aire teórico se obtiene de

$$\%\ \text{aire teórico} = \frac{(\overline{AC})}{(\overline{AC})_{\text{estequiométrico}}}$$

$$= \frac{10{,}78\ \text{kmol(aire)/kmol(combustible)}}{9{,}52\ \text{kmol(aire)/kmol(combustible)}} = 1{,}13\ (113\%)$$

(c) Para determinar la temperatura de rocío se necesita la presión parcial del vapor de agua, p_v. Ésta se encuentra a partir de $p_v = y_v p$, donde y_v es la fracción molar del vapor de agua en los productos de la combustión y p es 1 atm.

A partir del ajuste de la ecuación química en el apartado (a), la fracción molar del vapor de agua es

$$y_v = \frac{20{,}4}{100 + 20{,}4} = 0{,}169$$

(1) Por tanto, $p_v = 0{,}169$ atm. Interpolando en la Tabla A-2, $T = 56{,}6°C$.

---

(1) La solución del apartado (a) se puede obtener sobre la base de cualquier cantidad de productos secos; por ejemplo, 1 kmol. Con otras cantidades supuestas, los valores de los coeficientes de la ecuación química ajustada diferirán de los allí obtenidos, pero la relación aire-combustible, el valor del porcentaje del aire teórico y la temperatura de rocío permanecerán invariables.

(2) Los tres coeficientes desconocidos, *a*, *b* y *c*, se calculan en el apartado (a) aplicando el principio de conservación de la masa al carbono, hidrógeno y oxígeno. Como comprobación, nótese que el nitrógeno también satisface el balance

$$\text{N: } b\,(3{,}76) = 86{,}85$$

Esto confirma la exactitud tanto del análisis dado de productos como de los cálculos encaminados a determinar los coeficientes desconocidos.

(3) Si los productos de la combustión se enfriaran a presión constante por debajo del punto de rocío a 56,6°C, se produciría condensación de parte del vapor de agua.

En el Ejemplo 13.3 se quema con aire una mezcla de combustibles con análisis molar conocido, obteniendo productos con un análisis en base seca conocido.

Ejemplo 13.3

PROBLEMA COMBUSTIÓN NATURAL DE UN GAS CON EXCESO DE AIRE

Un gas natural tiene el siguiente análisis molar: 80,62% de CH_4, 5,41% de C_2H_6, 1,87% de C_3H_8, 1,60% de C_4H_{10} y 10,50% de N_2. El gas se quema con aire seco, y da unos productos cuyo análisis molar en base seca es: CO_2: 7,8%, CO: 0,2%, O_2: 7% y N_2: 85%. **(a)** Determine la relación aire-combustible en base molar. **(b)** Suponiendo comportamiento de gas ideal para la mezcla combustible, determine la cantidad de productos, en kmol, que se formarían a partir de 100 m^3 de mezcla combustible a 300 K y 1 bar. **(c)** Determine el porcentaje del aire teórico.

SOLUCIÓN

Conocido: Un gas natural con un análisis molar especificado se quema con aire seco y da unos productos cuyo análisis molar en base seca es conocido.

Se debe hallar: La relación aire-combustible en base molar, la cantidad de productos, en kmol, para 100 m^3 de gas natural a 300 K y 1 bar, y el porcentaje del aire teórico.

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada mol de oxígeno en el aire de combustión va acompañado de 3,76 moles de nitrógeno, que es inerte.
2. La mezcla combustible se puede modelar como un gas ideal.

Análisis:

(a) La resolución se puede realizar a partir de una cantidad determinada de mezcla combustible o de una cantidad determinada de productos secos. Vamos a desarrollar el primer procedimiento, basando la solución en 1 kmol de mezcla combustible. La ecuación química toma la forma

$$(0{,}8062CH_4 + 0{,}0541C_2H_6 + 0{,}0187C_3H_8 + 0{,}0160C_4H_{10} + 0{,}1050N_2) + a(O_2 + 3{,}76\,N_2) \rightarrow b(0{,}078CO_2 + 0{,}002CO + 0{,}07O_2 + 0{,}85\,N_2) + cH_2O$$

Los productos consisten en b kmol de productos secos y c kmol de vapor de agua, ambos por kmol de combustible.

Aplicando la conservación de la masa al carbono,

$$b(0{,}078 + 0{,}002) = 0{,}8062 + 2(0{,}0541) + 3\,(0{,}0187) + 4(0{,}0160)$$

Resolviendo se obtiene $b = 12{,}931$. La conservación de masa para el hidrógeno da lugar a

$$2c = 4(0{,}8062) + 6(0{,}0541) + 8(0{,}0187) + 10(0{,}0160)$$

que da $c = 1{,}93$. El coeficiente desconocido a se puede obtener del balance de masa del oxígeno o del nitrógeno. Aplicando la conservación de masa al oxígeno,

$$12{,}931\,[2(0{,}078) + 0{,}002 + 2\,(0{,}07)] + 1{,}93 = 2a$$

se obtiene $a = 2{,}892$.

La ecuación química ajustada es entonces

$$(0{,}8062CH_4 + 0{,}0541C_2H_6 + 0{,}0187C_3H_8 + 0{,}0160C_4H_{10} + 0{,}1050N_2) + 2{,}892\,(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow 12{,}931\,(0{,}078CO_2 + 0{,}002CO + 0{,}07O_2 + 0{,}85N_2) + 1{,}93H_2O$$

La relación aire-combustible en base molar es

$$\overline{AC} = \frac{(2{,}892)(4{,}76)}{1} = 13{,}77\,\frac{\text{kmol(aire)}}{\text{kmol(combustible)}}$$

(b) Del análisis de la ecuación química de la reacción se deduce que la cantidad total de productos es $b + c = 12{,}931 + 1{,}93 = 14{,}861$ kmol de productos por kmol de combustible. La cantidad de combustible en moles, n_C, presente en 100 m^3 de mezcla gaseosa a 300 K y 1 bar se pueden determinar de la ecuación de estado del gas ideal

$$n_C = \frac{pV}{\bar{R}T} = \frac{(10^5\,(\text{N/m}^2))\,(100\,\text{m}^3)}{(8314\,\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{K})(300\,\text{K})} = 4{,}01\,\text{kmol (combustible)}$$

En consecuencia, la cantidad total de productos formados a partir de 100 m^3 de combustible es (14,861) (4,01) = 59,59 kmol de productos gaseosos.

(c) La ecuación química ajustada de la *combustión completa* de la mezcla combustible con el *aire teórico* es

$$(0{,}8062CH_4 + 0{,}0541C_2H_6 + 0{,}0187C_3H_8 + 0{,}0160C_4H_{10} + 0{,}1050N_2) + 2(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow 1{,}0345CO_2 + 1{,}93H_2O + 7{,}625N_2$$

La relación aire teórico-combustible en base molar es

$$(\overline{AC})_{\text{teórico}} = \frac{2(4{,}76)}{1} = 9{,}52\,\frac{\text{kmol(aire)}}{\text{kmol(combustible)}}$$

El porcentaje del aire teórico es entonces

$$\%\ \text{aire teórico} = \frac{13{,}77\ \text{kmol(aire)/kmol(combustible)}}{9{,}52\ \text{kmol(aire)/kmol(combustible)}} = 1{,}45(145\%)$$

1 Una comprobación de la exactitud de los análisis molares dados y de los cálculos encaminados a determinar los coeficientes desconocidos en la solución del apartado (a) se obtiene aplicando el balance de masa al nitrógeno. La cantidad de nitrógeno en los reactivos es

$$0{,}105 + (3{,}76)\ (2{,}892) = 10{,}98\ \text{kmol/kmol de combustible}$$

La cantidad de nitrógeno en los productos es (0,85) (12,931) = 10,99 kmol/kmol de combustible. La diferencia se puede atribuir al redondeo.

13.2 CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA EN SISTEMAS REACTIVOS

El objeto de esta sección es ilustrar la aplicación del principio de conservación de la energía a los sistemas reactivos. Las formas del principio de conservación de la energía introducidas anteriormente siguen siendo válidas independientemente de que exista o no una reacción química dentro del sistema. Sin embargo, los métodos utilizados para evaluar las propiedades de los sistemas reactivos difieren algo de los usados hasta aquí.

13.2.1 CÁLCULO DE LA ENTALPÍA DE FORMACIÓN PARA SISTEMAS REACTIVOS

En cada una de las tablas de propiedades termodinámicas utilizadas hasta aquí, los valores de la energía interna, entalpía y entropía específicas están dados respecto de algún estado arbitrario de referencia cuyas entalpía (o energía interna) y entropía se hacen igual a cero. Esta aproximación vale para el cálculo de *variaciones* en las propiedades entre estados de la misma composición, ya que las referencias arbitrarias se anulan. Sin embargo, cuando ocurre una reacción química, los reactivos desaparecen y se forman los productos, de manera que las diferencias no se pueden calcular para todas las sustancias implicadas. Para los sistemas reactivos es necesario evaluar u, h y s de manera que no haya ambigüedades o inconsistencias al calcular las propiedades. En esta sección consideraremos cómo hacerlo para u y h. El caso de la entropía es distinto y se retoma en la Sec. 13.4.

Se puede establecer una referencia para la entalpía en el estudio de sistemas reactivos asignando arbitrariamente un valor nulo a la entalpía de los *elementos estables* en un estado llamado ***estado de referencia estándar*** definido por $T_{\text{ref}} = 298{,}15$ K (25°C) y $p_{\text{ref}} = 1$ atm. Nótese que sólo se asigna un valor cero de entalpía en el estado estándar a los elementos *estables*. El término estable significa simplemente que el elemento al que se le aplica es químicamente estable. Por ejemplo, en el estado estándar las formas estables del hidrógeno, oxígeno y nitrógeno son H_2, O_2 y N_2 y no las monoatómicas H, O y N. Con esta elección de la referencia no existe ningún conflicto o ambigüedad.

estado de referencia estándar

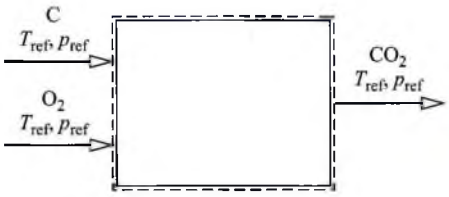


Figura 13.1 Reactor utilizado para introducir el concepto de entalpía de formación.

entalpía de formación

Entalpía de formación. Utilizando la referencia antes comentada, se pueden asignar valores entálpicos a los *compuestos* para uso en el estudio de los sistemas reactivos. La entalpía de un compuesto en el estado estándar es igual a su ***entalpía de formación,*** simbolizada por $\bar{h}_f^\circ$. La entalpía de formación es la energía liberada o absorbida cuando el compuesto se forma a partir de sus elementos y tanto el compuesto como los elementos están a T_{ref} y p_{ref}. La entalpía de formación se determina habitualmente aplicando los procedimientos de la Termodinámica estadística y utilizando valores espectroscópicos medidos. La entalpía de formación también se puede encontrar midiendo el calor transferido en una reacción en la que se forma el compuesto a partir de sus elementos. Esto se ilustra en el siguiente párrafo. La Tabla A-25 da los valores de la entalpía de formación de varios compuestos en unidades de kJ/kmol. En este texto el superíndice ° se utiliza para identificar las propiedades a 1 atm. Para el caso de la entalpía de formación, la temperatura de referencia T_{ref} también se identifica con este símbolo.

Para considerar el concepto de entalpía de formación más a fondo, nos referiremos al reactor sencillo mostrado en la Fig. 13.1, en el cual entran carbono y oxígeno a T_{ref} y p_{ref} y reaccionan completamente en estado estacionario para formar dióxido de carbono a las mismas temperatura y presión. El dióxido de carbono se *forma* a partir del carbono y oxígeno según

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{13.6}$$

Esta reacción resulta ser *exotérmica*, de modo que para que el dióxido de carbono salga a la misma temperatura que la de los elementos de entrada deberá haber una transferencia de calor desde el reactor al entorno. La velocidad con que se transfiere el calor y las entalpías de las corrientes de entrada y salida están relacionados por el balance de energía

$$0 = \dot{Q}_{vc} + \dot{m}_C h_C + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} - \dot{m}_{CO_2} h_{CO_2}$$

donde $\dot{m}$ y h denotan, respectivamente, el flujo másico y la entalpía específica. Al escribir estas ecuaciones hemos supuesto que no se realiza trabajo $\dot{W}_{vc}$ y que son despreciables las variaciones de la energía cinética y potencial. En base molar, el balance de energía se escribe

$$0 = \dot{Q}_{vc} + \dot{n}_C \bar{h}_C + \dot{n}_{O_2} \bar{h}_{O_2} - \dot{n}_{CO_2} \bar{h}_{CO_2}$$

donde $\dot{n}$ y $\bar{h}$ denotan, respectivamente, el flujo molar y la entalpía por mol. Despejando la entalpía específica del CO_2 y considerando que según la Ec. 13.6 todos los flujos molares son iguales,

$$\bar{h}_{CO_2} = \frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_{CO_2}} + \frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{CO_2}} \bar{h}_C + \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{CO_2}} \bar{h}_{O_2} = \frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_{CO_2}} + \bar{h}_C + \bar{h}_{O_2} \tag{13.7}$$

Puesto que el carbono y el oxígeno son elementos estables en el estado estándar, se cumple $\bar{h}_C = \bar{h}_{O_2} = 0$ y la Ec. 13.7 resulta

$$\bar{h}_{CO_2} = \frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_{CO_2}} \tag{13.8}$$

En consecuencia, el valor asignado a la entalpía específica del dióxido de carbono en el estado estándar es igual al calor transferido, por mol de CO_2, desde el reactor hacia su entorno. Si este calor se midiera exactamente, se encontraría que es igual a –393 520 kJ por kmol de dióxido de carbono formado. Este es el valor que aparece en la Tabla A-25 para el CO_2.

El signo asociado con los valores de la entalpía de formación que aparece en la Tabla A-25 corresponde al convenio de signos para el calor. Si hay transferencia de calor *desde* un reactor en el cual se forma un compuesto a partir de sus elementos (reacción *exotérmica*), la entalpía de formación tiene signo negativo. Si es necesario un aporte de calor *hacia* el reactor (reacción *endotérmica*), la entalpía de formación es positiva.

Cálculo de la entalpía. La entalpía específica de un compuesto en un estado distinto del estándar se encuentra sumando a la entalpía de formación la variación de entalpía específica $\Delta\bar{h}$ entre el estado estándar y el de interés

$$\bar{h}(T,p) = \bar{h}_f^\circ + [\bar{h}(T,p) - \bar{h}(T_{ref}, p_{ref})] = \bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h} \tag{13.9}$$

Es decir, la entalpía de un compuesto se compone de $\bar{h}_f^\circ$, asociada a su formación a partir de sus elementos, y $\Delta\bar{h}$, asociada con el cambio de estado a composición constante. Se puede utilizar una elección arbitraria de referencia para determinar $\Delta\bar{h}$ ya que es una *diferencia* a composición constante. Por tanto, $\Delta\bar{h}$ se puede evaluar a partir de datos tabulados como las tablas de vapor, las tablas de los gases ideales, etc. Nótese que como consecuencia del valor de referencia de la entalpía adoptado para los elementos estables, la entalpía específica determinada con la Ec. 13.9 es, a menudo, negativa.

La Tabla A-25 suministra dos valores de la entalpía de formación del agua. Uno es para el agua líquida y el otro para el vapor de agua. En condiciones de equilibrio el agua existe sólo como líquido a 25°C y 1 atm. El valor del vapor incluido es para un estado *hipotético* en el cual el agua fuera un vapor a 25°C y 1 atm. La diferencia entre los dos valores de la entalpía de formación viene dada con mucha aproximación por la entalpía de vaporización $\bar{h}_{fg}$ a T_{ref}

$$\bar{h}_f^\circ(g) - \bar{h}_f^\circ(l) \approx \bar{h}_{fg} \tag{13.10}$$

El valor como vapor para la entalpía de formación del agua es conveniente para utilizarlo en la Ec. 13.9 cuando el término $\Delta\bar{h}$ se obtiene de la tabla de gas ideal, Tabla A-23. Consideraciones similares se aplican a otras sustancias cuyos valores de $\bar{h}_f^\circ$ para líquido y vapor se recogen en la Tabla A-25.

13.2.2 BALANCES DE ENERGÍA PARA SISTEMAS REACTIVOS

Deben tenerse presentes varias consideraciones al escribir los balances de energía para los sistemas que incluyen combustión. Algunas de ellas son generales, tenga lugar o no la combustión. Por ejemplo, es necesario considerar si se producen transferencias significa-

tivas de calor y trabajo y si sus valores respectivos se conocen o no. También deben valorarse los efectos de las energías cinética y potencial. Otras consideraciones, sin embargo, están ligadas directamente a la existencia de la combustión. Por ejemplo, es importante conocer el estado del combustible antes de que se realice la combustión. Es importante saber si el combustible es sólido, líquido o gaseoso. Es necesario considerar si el combustible está premezclado con el aire de combustión o si ambos entran por separado al reactor. El estado de los productos de la combustión también debe fijarse. Es importante saber si los productos de la combustión son una mezcla gaseosa o si ha condensado parte del agua formada en la combustión.

VOLÚMENES DE CONTROL EN ESTADO ESTACIONARIO

Debido a estas múltiples consideraciones es mejor ilustrar la escritura de los balances de energía para los sistemas reactivos refiriéndose a casos particulares de interés general, resaltando las hipótesis subyacentes. Empecemos considerando el reactor estacionario mostrado en la Fig. 13.2 en el cual un hidrocarburo C_aH_b se quema completamente con la cantidad estequiométrica de aire según

$$C_aH_b + \left(a + \frac{b}{4}\right)(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow aCO_2 + \frac{b}{2}H_2O + \left(a + \frac{b}{4}\right)3{,}76N_2 \qquad (13.11)$$

El combustible entra al reactor en una corriente separada de la del aire de combustión, que se considera una mezcla de gases ideales. También se considera a los productos de la reacción como una mezcla de gases ideales. Los efectos de la energía cinética y potencial se desprecian.

Con las idealizaciones anteriores se pueden utilizar los balances de masa y energía para el reactor de dos entradas y una salida para obtener la ecuación siguiente *por mol de combustible*

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_C} - \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C} = \underline{\left[a\bar{h}_{CO_2} + \frac{b}{2}\bar{h}_{H_2O} + \left(a + \frac{b}{4}\right)3{,}76\,\bar{h}_{N_2}\right]} - \bar{h}_C - \underline{\left[\left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{h}_{O_2} + \left(a + \frac{b}{4}\right)3{,}76\bar{h}_{N_2}\right]} \qquad (13.12a)$$

donde $\dot{n}_C$ designa el flujo molar del combustible. Nótese que cada coeficiente del segundo miembro de esta ecuación es el mismo que el de la sustancia correspondiente en la ecuación de la reacción.

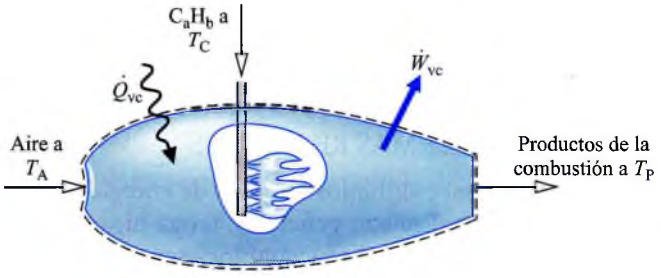


Figura 13.2 Reactor en estado estacionario.

El primer término subrayado en el segundo miembro de la Ec. 13.12a es la entalpía de los productos gaseosos de la combustión, calculada *por mol de combustible*. El segundo término subrayado en el segundo miembro es la entalpía del aire de combustión, también *por mol de combustible*. Nótese que las entalpías de los productos de la combustión y del aire se han calculado sumando la contribución de cada componente presente en las respectivas mezclas de gases ideales. El símbolo $\bar{h}_C$ designa la entalpía molar del combustible. La Ec. 13.12a se puede expresar más concisamente como

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_C} - \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C} = \bar{h}_P - \bar{h}_R \tag{13.12b}$$

donde $\bar{h}_P$ y $\bar{h}_R$ representan, respectivamente, las entalpías de los productos y reactivos por mol de combustible.

Cálculo de los términos de entalpía. Una vez escrito el balance de energía, la próxima etapa es evaluar los términos individuales de entalpía. Puesto que se considera que cada componente de los productos de combustión se comporta como un gas ideal, su contribución a la entalpía de los productos depende solamente de la temperatura de los mismos, T_P. En consecuencia, para cada componente de los productos, la Ec. 13.9 toma la forma

$$\bar{h} = \bar{h}_f^\circ + [\bar{h}(T_P) - \bar{h}(T_{ref})] \tag{13.13}$$

En la Ec. 13.13, $\bar{h}_f^\circ$ es la entalpía de formación de la Tabla A-25. El segundo término da cuenta de la variación de entalpía desde la temperatura T_{ref} a la temperatura T_P. Este término se puede calcular, para varios gases corrientes, a partir de los valores tabulados de la entalpía respecto a la temperatura en la Tabla A-23. Otra manera alternativa de obtener este término es por integración del calor específico del gas ideal $\bar{c}_p$ obtenido de la Tabla A-21 o de alguna otra fuente de datos. Para evaluar las entalpías del oxígeno y del nitrógeno en el aire de combustión se puede emplear un enfoque similar. Para estos elementos

$$\bar{h} = \cancel{\bar{h}_f^\circ}^{\,0} + [\bar{h}(T_A) - \bar{h}(T_{ref})] \tag{13.14}$$

donde T_A es la temperatura del aire que entra al reactor. Nótese que la entalpía de formación del oxígeno y del nitrógeno es cero por definición y por tanto desaparece de la Ec. 13.14, según se indica. La evaluación de la entalpía del combustible se basa también en la Ec. 13.9. Si el combustible se puede modelar como un gas ideal, su entalpía se obtiene utilizando una expresión de la misma forma que la Ec. 13.13 en la que la temperatura del combustible entrante sustituye a T_P.

Con estas consideraciones, la Ec. 13.12a toma la forma

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_C} - \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C} = a(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CO_2} + \frac{b}{2}(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{H_2O} + \left(a + \frac{b}{4}\right)3{,}76(\cancel{\bar{h}_f^\circ}^{\,0} + \Delta\bar{h})_{N_2}$$
$$- (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_F - \left(a + \frac{b}{4}\right)(\cancel{\bar{h}_f^\circ}^{\,0} + \Delta\bar{h})_{O_2} - \left(a + \frac{b}{4}\right)3{,}76(\cancel{\bar{h}_f^\circ}^{\,0} + \Delta\bar{h})_{N_2} \tag{13.15a}$$

Los términos igualados a cero en esta expresión son las entalpías de formación del oxígeno y del nitrógeno.

La Ec. 13.15a se puede escribir de modo más conciso como

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_C} - \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C} = \sum_P n_s (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_s - \sum_R n_e (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_e \qquad (13.15b)$$

donde e designa las corrientes entrantes de combustible y de aire y s los productos salientes de la combustión. Los coeficientes n_e y n_s corresponden a los coeficientes respectivos de la ecuación de la reacción que dan los moles de los reactivos y de los productos por *mol de combustible*, respectivamente. Aunque las Ecs. 13.15 se han desarrollado con relación a la reacción de la Ec 13.11, para otras reacciones de combustión se obtendrían ecuaciones con la misma forma general.

En los ejemplos 13.4 y 13.5 se aplica el balance de energía junto con los valores tabulados de las propiedades para analizar un volumen control en estado estacionario y en el que se produce una combustión.

Ejemplo 13.4

PROBLEMA ANÁLISIS DE UN MOTOR DE COMBUSTIÓN INTERNA

En un motor de combustión interna que opera en estado estacionario entra octano líquido con un flujo másico de 0,002 kg/s y se mezcla con la cantidad estequiométrica de aire. El combustible y el aire entran al motor a 25°C y 1 atm. La mezcla se quema completamente y los productos de la combustión abandonan el motor a 615°C. El motor desarrolla una potencia de 37 kW. Determine el calor transferido desde el motor, en kW, despreciando las contribuciones de las energías cinética y potencial.

SOLUCIÓN

Conocido: En un motor de combustión interna en estado estacionario entran combustible y la cantidad estequiométrica de aire en corrientes separadas a 25°C y 1 atm. La combustión es completa y los productos salen a 615°C. Se especifican la potencia desarrollada por el motor y el flujo másico del combustible.

Se debe hallar: El calor transferido desde el motor, en kW.

Datos conocidos y diagramas:

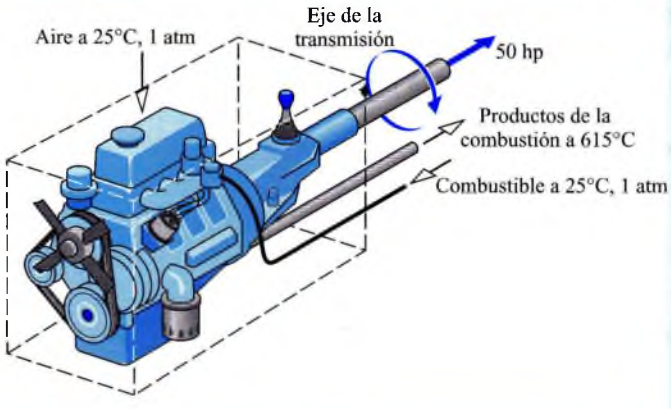


Figura E.13.4

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control identificado por la línea discontinua en la figura adjunta opera en estado estacionario.
2. Se pueden ignorar las contribuciones de las energías cinética y potencial.
3. El aire de combustión y los productos de la combustión se consideran mezclas de gases ideales.
4. Cada mol de oxígeno en el aire de combustión va acompañado solamente de 3,76 moles de nitrógeno. Éste es inerte y la combustión es completa.

Análisis: La ecuación química ajustada de la combustión completa con el aire teórico se obtiene de la solución del Ejemplo 13.1 según

$$C_8H_{18} + 12{,}5O_2 + 47N_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 47N_2$$

El balance de energía se reduce, con las hipótesis 1-3, para dar

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_C} = \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C} + \bar{h}_P - \bar{h}_R$$

$$= \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C} + \left\{8[\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h}]_{CO_2} + 9[\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h}]_{H_2O(g)} + 47\,\cancelto{0}{[\bar{h}_f^\circ} + \Delta\bar{h}]_{N_2}\right\}$$

$$- \left\{\cancelto{0}{[\bar{h}_f^\circ} + \Delta\bar{h}]_{C_8H_{18(l)}} + 12{,}5\,\cancelto{0}{[\bar{h}_f^\circ} + \Delta\bar{h}]_{O_2} + 47\,\cancelto{0}{[\bar{h}_f^\circ} + \cancelto{0}{\Delta\bar{h}}]_{N_2}\right\}$$

donde cada coeficiente es el mismo que en el término correspondiente de la ecuación química ajustada. Los términos de la entalpía de formación para el oxígeno y el nitrógeno son cero, y $\Delta\bar{h} = 0$ para cada uno de los reactivos, porque el combustible y el aire de combustión entran a 25°C.

Con la entalpía de formación para C_8H_{18} (l) de la Tabla A-25

$$\bar{h}_R = (\bar{h}_f^\circ)_{C_8H_{18(l)}} = -249\,910 \text{ kJ/kmol (combustible)}$$

Con los valores de la entalpía de formación del CO_2 y H_2O (g) tomados de la Tabla A-25, y los valores de entalpía para el N_2, H_2O y CO_2 de la Tabla A-23

$$\bar{h}_P = 8[-393\,520 + (36\,770 - 9364)] + 9[-241\,820 + (30\,953 - 9904)]$$
$$+ 47[26\,504 - 8669]$$
$$= -4\,077\,606 \text{ kJ/kmol (combustible)}$$

Utilizando la masa molecular del combustible de la Tabla A-1, el flujo molar de combustible es

$$\dot{n}_C = \frac{0{,}002 \text{ kg (combustible)/s}}{114{,}22 \text{ kg (combustible)/kmol (combustible)}} = 1{,}75 \times 10^{-5} \text{kmol (combustible)/s}$$

Sustituyendo valores en la expresión del calor transferido

$$\dot{Q}_{vc} = \dot{W}_{vc} + \dot{n}_C(\bar{h}_P - \bar{h}_R) = 37 \text{ kW}$$
$$+ \left[1{,}75 \times 10^{-5}\,\frac{\text{kmol(combustible)}}{\text{s}}\right][-4\,077\,606 - (-249\,910)]\,\frac{\text{kJ}}{\text{kmol(combustible)}}$$
$$= -30 \text{ kW}$$

Ejemplo 13.5

PROBLEMA ANÁLISIS DE UNA CÁMARA DE COMBUSTIÓN

En una cámara de combustión entra gas metano a 400 K y 1 atm, que se mezcla con aire que entra a 500 K y 1 atm. Los productos de la combustión salen a 1800 K y 1 atm con el análisis de productos dado en el Ejemplo 13.2. Para estado estacionario, determine el calor cedido por la cámara de combustión, en kJ por kmol de combustible. Desprecie las contribuciones de las energías cinética y potencial. El valor medio del calor específico $\bar{c}_p$ del metano entre 298 y 400 K es 38 kJ/kmol·K.

SOLUCIÓN

Conocido: En una cámara de combustión entran metano y aire y salen los productos de la combustión en corrientes separadas con temperaturas conocidas y presión de 1 atm. La situación es estacionaria. Se proporciona un análisis de los productos secos de la combustión.

Se debe hallar: El calor intercambiado en kJ por kmol de combustible.

Datos conocidos y diagramas:

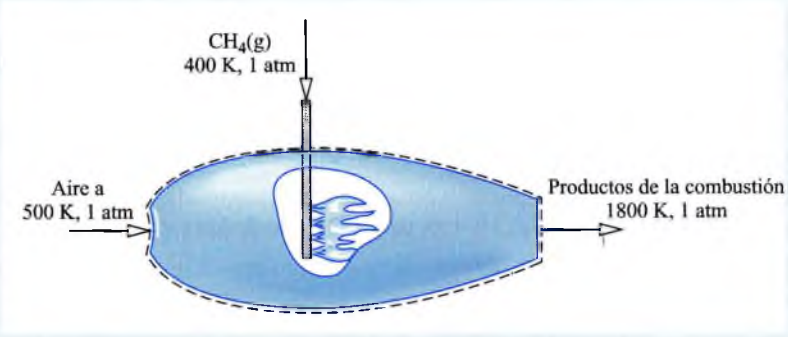


Figura E.13.5

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control, identificado por la línea a trazos en la figura adjunta, opera de modo estacionario con $\dot{W}_{vc} = 0$.
2. Las contribuciones de las energías cinética y potencial se pueden ignorar.
3. El combustible se modela como un gas ideal con $\bar{c}_p$ = 38 kJ/kmol·K. Tanto el aire como los productos de la combustión forman mezclas de gases ideales.
4. Cada mol de oxígeno del aire de combustión va acompañado de 3,76 moles de nitrógeno inerte.

Análisis: Cuando se expresa sobre la base de 1 mol de combustible, la ecuación química ajustada obtenida en la solución al Ejemplo 13.2 toma la forma

$$CH_4 + 2{,}265O_2 + 8{,}515N_2 \rightarrow 0{,}951CO_2 + 0{,}049CO + 0{,}289O_2 + 8{,}515N_2 + 2H_2O$$

El balance de energía se reduce con las hipótesis 1-3, para dar

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_C} = \bar{h}_P - \bar{h}_R$$

$$= \left[0{,}951(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CO_2} + 0{,}049(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CO} + 0{,}289(\cancel{\bar{h}_f^\circ}^{\,0} + \Delta\bar{h})_{O_2} + 8{,}515(\cancel{\bar{h}_f^\circ}^{\,0} + \Delta\bar{h})_{N_2} + 2(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{H_2O(g)}\right] -$$

$$- \left[(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CH_4} + 2{,}265(\cancel{\bar{h}_f^\circ}^{\,0} + \Delta\bar{h})_{O_2} + 8{,}515(\cancel{\bar{h}_f^\circ}^{\,0} + \Delta\bar{h})_{N_2}\right]$$

En esta ecuación cada coeficiente es el mismo que el del término correspondiente en la ecuación química ajustada y, además, se ha utilizado la Ec. 13.9 para calcular los términos de entalpía. Las entalpías de formación del oxígeno y nitrógeno se igualan a cero.

Considérense primero los reactivos. Con la entalpía de formación del metano tomada de la Tabla A-25, el valor dado para $\bar{c}_p$ del metano y los valores de las entalpías del nitrógeno y del oxígeno de las Tablas A-23, respectivamente,

$$\begin{aligned}\bar{h}_R &= (\bar{h}_f^\circ + \bar{c}_p\,\Delta T)_{CH_4} + 2{,}265(\Delta\bar{h})_{O_2} + 8{,}515(\Delta\bar{h})_{N_2}\\ &= [-74\,850 + 38(400 - 298)] + 2{,}265[14\,770 - 8682] + 8{,}515[14\,581 - 8669]\\ &= 6844 \text{ kJ/kmol } (CH_4)\end{aligned}$$

A continuación se consideran los productos. Con los valores de las entalpías de formación del CO_2, CO y H_2O (g) tomados de la Tabla A-25 y los valores de la entalpía de la Tabla A-23

$$\begin{aligned}\bar{h}_P &= 0{,}951[-393\,520 + (88\,806 - 9364)]\\ &\quad + 0{,}049[-110\,530 + (58\,191 - 8669)]\\ &\quad + 0{,}289\,(60\,371 - 8682) + 8{,}515\,(57\,651 - 8669)\\ &\quad + 2[-241\,820 + (72\,513 - 9904)]\\ &= -228\,079 \text{ kJ/kmol } (CH_4)\end{aligned}$$

Sustituyendo valores en la expresión del calor transferido

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_C} = \bar{h}_P - \bar{h}_R = -228\,079 - (-6844) = -221\,235 \text{ kJ/kmol } (CH_4)$$

SISTEMAS CERRADOS

Consideremos a continuación un sistema cerrado en el que se desarrolla un proceso de combustión. En ausencia de efectos de energía cinética y potencial, la forma correspondiente del balance de energía es

$$U_P - U_R = Q - W$$

donde U_R denota la energía interna de los reactivos y U_P la de los productos. Si los productos y los reactivos forman mezclas gaseosas ideales, el balance de energía se puede expresar como

$$\sum_P n\bar{u} - \sum_R n\bar{u} = Q - W \tag{13.16}$$

donde los coeficientes n del primer miembro son los de la ecuación de la reacción que dan los moles de cada reactivo o producto.

Puesto que cada componente de los reactivos y de los productos se comporta como un gas ideal, las energías internas específicas respectivas de la Ec. 13.16 se pueden evaluar como $\bar{u} = \bar{h} - \bar{R}T$, de manera que la ecuación se convierte en

$$Q - W = \sum_P n(\bar{h} - \bar{R}T_P) - \sum_R n(\bar{h} - \bar{R}T_R) \tag{13.17a}$$

donde T_P y T_R designan la temperatura de los productos y de los reactivos, respectivamente. Con expresiones de la forma de la Ec. 13.13 para cada uno de los reactivos y de los productos, la Ec. 13.17a se puede escribir alternativamente como

$$\begin{aligned} Q - W &= \sum_P n(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h} - \bar{R}T_P) - \sum_R n(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h} - \bar{R}T_R) \\ &= \sum_P n(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h}) - \sum_R n(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h}) - \bar{R}T_P \sum_P n + \bar{R}T_R \sum_R n \end{aligned} \tag{13.17b}$$

Los términos de la entalpía de formación se obtienen de la Tabla A-25. Los términos $\Delta\bar{h}$ se calculan como se vio anteriormente.

Los conceptos anteriores se recogen en el Ejemplo 13.6 en el que una mezcla de gases se quema en un recinto cerrado y rígido.

Ejemplo 13.6

PROBLEMA ANÁLISIS DE UNA COMBUSTIÓN A VOLUMEN CONSTANTE

Una mezcla de 1 kmol de metano gaseoso y 2 kmol de oxígeno inicialmente a 25°C y 1 atm se quema completamente en un recipiente cerrado y rígido. Existe una transferencia de calor hasta que los productos se enfrían a 900 K. Si los reactivos y los productos forman mezclas de gases ideales, determine **(a)** la cantidad de calor transferido, en kJ, y **(b)** la presión final, en atm.

SOLUCIÓN

Conocido: Una mezcla de metano gaseoso y oxígeno, inicialmente a 25°C y 1 atm, se quema completamente en un recipiente rígido y cerrado. Los productos se enfrían a 900 K.

Se debe hallar: La cantidad de calor transferido, en kJ, y la presión final de los productos de combustión, en atm.

Datos conocidos y diagramas:

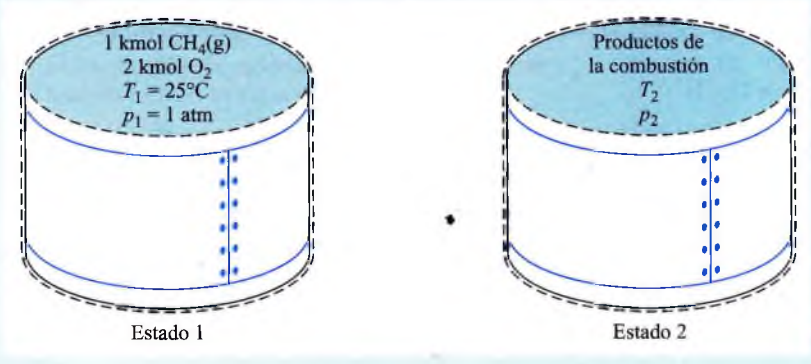


Figura E.13.6

Consideraciones e hipótesis:

1. Se toma como sistema el contenido del recipiente.
2. Las contribuciones de las energías cinética y potencial se desprecian, y $W = 0$.
3. La combustión es completa.

4. Tanto la mezcla inicial como los productos de la combustión forman mezclas de gases ideales.
5. Los estados inicial y final son de equilibrio.

Análisis: La ecuación de la reacción química para la combustión completa del metano con oxígeno es:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

(a) Con las hipótesis 2 y 3, el balance de energía para el sistema cerrado toma la forma

$$U_P - U_R = Q - \cancel{W}^{0}$$

o

$$Q = U_P - U_R = (1\bar{u}_{CO_2} + 2\bar{u}_{H_2O(g)}) - (1\bar{u}_{CH_4(g)} + 2\bar{u}_{O_2})$$

Cada coeficiente en esta ecuación es igual al del término correspondiente de la ecuación química ajustada.

Puesto que cada reactivo y producto se comporta como un gas ideal, las energías internas específicas respectivas se pueden calcular como $\bar{u} = \bar{h} - \bar{R}T$. El balance de energía se transforma entonces

$$Q = [1(\bar{h}_{CO_2} - \bar{R}T_2) + 2(\bar{h}_{H_2O(g)} - \bar{R}T_2)] - [1(\bar{h}_{CH_4(g)} - \bar{R}T_1) + 2(\bar{h}_{O_2} - \bar{R}T_1)]$$

donde T_1 y T_2 representan, respectivamente, las temperaturas inicial y final. Reagrupando los términos semejantes,

$$Q = (\bar{h}_{CO_2} + 2\bar{h}_{H_2O(g)} - \bar{h}_{CH_4(g)} - 2\bar{h}_{O_2}) + 3\bar{R}(T_1 - T_2)$$

Las entalpías específicas se calculan en términos de sus entalpías de formación específicas, dando

$$Q = [(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CO_2} + 2(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{H_2O(g)} - (\bar{h}_f^\circ + \cancel{\Delta\bar{h}}^{0})_{CH_4(g)} - 2(\cancel{\bar{h}_f^\circ}^{0} + \cancel{\Delta\bar{h}}^{0})_{O_2}] + 3\bar{R}(T_1 - T_2)$$

Puesto que el metano y el oxígeno se encuentran inicialmente a 25°C, $\Delta\bar{h} = 0$ para cada uno de estos reactivos. También, $\bar{h}_f^\circ = 0$ para el oxígeno.

Con los valores de la entalpía de formación del CO_2, H_2O (g), y CH_4 (g) tomados de la Tabla A-25 y los valores de la entalpía para el H_2O y el CO_2 tomados de la Tabla A-23 respectivamente,

$$\begin{aligned} Q &= [-393\,520 + (37\,405 - 9364)] + 2[-241\,820 + (31\,828 - 9904)] \\ &\quad - (-74\,850) + 3(8{,}314)(298 - 900) \\ &= -745\,436 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(b) Según la hipótesis 3, la mezcla inicial y los productos de la combustión forman mezclas de gases ideales. Por tanto, para los reactivos

$$p_1 V = n_R \bar{R} T_1$$

donde n_R es el número total de moles de reactivos y p_1 la presión inicial. Análogamente para los productos

$$p_2 V = n_P \bar{R} T_2$$

donde n_P es el número total de moles de productos y p_2 la presión final.

Puesto que $n_P = n_R = 3$ y el volumen es constante, estas ecuaciones se combinan para dar

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} p_1 = \left(\frac{900 \text{ K}}{298 \text{ K}}\right)(1 \text{ atm}) = 3{,}02 \text{ atm}$$

13.2.3 ENTALPÍA DE COMBUSTIÓN Y PODERES CALORÍFICOS

Aunque el concepto de entalpía de formación queda englobado en las formulaciones de los balances de energía de los sistemas reactivos expuestos hasta aquí, la entalpía de formación del combustible no es siempre conocida. Por ejemplo, los combustibles petrolíferos y el carbón están habitualmente compuestos de una variedad de sustancias químicas individuales, cuyas cantidades relativas pueden variar considerablemente según el yacimiento. Debido a la gran variación en la composición que tales combustibles pueden presentar, sus entalpías de formación no se incluyen en la Tabla A-25 o en recopilaciones similares de datos termofísicos. En muchos casos prácticos de interés, sin embargo, la *entalpía de combustión,* que se puede obtener experimentalmente, se puede utilizar para realizar un análisis de energía cuando los datos de entalpía de formación no están directamente disponibles.

entalpía de combustión

La ***entalpía de combustión*** $\bar{h}_{\text{comb}}$ se define como la diferencia entre la entalpía de los productos y la de los reactivos para una combustión *completa* a temperatura y presión dadas. Es decir

$$\bar{h}_{\text{comb}} = \sum_{\text{P}} n_s \bar{h}_s - \sum_{\text{R}} n_e \bar{h}_e \tag{13.18}$$

donde los n corresponden a los coeficientes respectivos de la ecuación de la reacción que dan los moles de los reactivos y de los productos por mol de combustible. Cuando la entalpía de combustión se expresa basándose en la masa unidad de combustible, se designa por h_{comb}. Los valores tabulados se dan habitualmente referidos a la temperatura estándar T_{ref} y a la presión estándar p_{ref} introducidas en la Sec. 13.2.1. El símbolo $\bar{h}^\circ_{\text{comb}}$ o h°_{comb} se utiliza para los datos a estas temperatura y presión.

Cuando se dispone de los datos de las entalpías de formación de *todos* los reactivos y productos, la entalpía de combustión se puede calcular directamente mediante la Ec. 13.18, como se ve en el Ejemplo 13.7. En caso contrario, se debe obtener experimentalmente en unos aparatos llamados *calorímetros.* Para este propósito se emplean tanto dispositivos de volumen constante (bombas calorimétricas) como de flujo. Como ejemplo, considérese un reactor que funciona en estado estacionario y en el que se quema completamente el combustible con aire. Para devolver los productos a la misma temperatura que los reactivos es necesario que haya una transferencia de calor desde el reactor. A partir del balance energético, el calor transferido es

$$\frac{\dot{Q}_{\text{vc}}}{\dot{n}_{\text{C}}} = \sum_{\text{P}} n_s \bar{h}_s - \sum_{\text{R}} n_e \bar{h}_e \tag{13.19}$$

donde los símbolos tienen el mismo significado que en discusiones previas. El calor transferido por mol de combustible, $\dot{Q}_{\text{vc}}/\dot{n}_{\text{C}}$, se determinaría de los datos medidos. Comparando la Ec. 13.19 con la Ec. 13.18, se tiene que $\bar{h}_{\text{comb}} = \dot{Q}_{\text{vc}}/\dot{n}_{\text{C}}$. De acuerdo con el convenio de signos habitual para el calor, la entalpía de combustión será negativa.

Como se ha señalado antes, la entalpía de combustión puede utilizarse para el análisis energético de los sistemas reactivos. ***Por ejemplo...*** considérese un volumen de control en situación estacionaria para el cual el balance de energía toma la forma

$$\frac{\dot{Q}_{\text{vc}}}{\dot{n}_{\text{C}}} - \frac{\dot{W}_{\text{vc}}}{\dot{n}_{\text{C}}} = \sum_{\text{P}} n_s (\bar{h}_{\text{f}}^\circ + \Delta\bar{h})_s - \sum_{\text{R}} n_e (\bar{h}_{\text{f}}^\circ + \Delta\bar{h})_e$$

Todos los símbolos tienen el mismo significado que en comentarios anteriores. Esta ecuación se puede reordenar para dar

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_C} - \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C} = \underline{\sum_P n_s (\bar{h}_f^\circ)_s - \sum_R n_e (\bar{h}_f^\circ)_e} + \sum_P n_s (\Delta\bar{h})_s - \sum_R n_e (\Delta\bar{h})_e$$

Para una reacción completa, el término subrayado es justamente la entalpía de combustión a T_{ref} y p_{ref}, $\bar{h}^\circ_{comb}$. Así, la ecuación se convierte en

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_C} - \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C} = \bar{h}^\circ_{comb} + \sum_P n_s (\Delta\bar{h})_s - \sum_R n_e (\Delta\bar{h})_e \qquad (13.20)$$

El segundo miembro de la Ec. 13.20 se puede calcular con un valor determinado experimentalmente para $\bar{h}^\circ_{comb}$ y los valores de $\Delta\bar{h}$ para productos y reactivos, determinados según se discutió anteriormente. ▲

El *poder calorífico* de un combustible es un número positivo igual a la magnitud de la entalpía de combustión. Se distinguen dos poderes caloríficos con sus nombres respectivos: El ***poder calorífico superior*** (PCS) se obtiene cuando toda el agua formada en la combustión es líquida; el ***poder calorífico inferior*** (PCI) se obtiene cuando todo el agua formada en la combustión es gaseosa. El poder calorífico superior excede al inferior en la energía necesaria para evaporar el agua formada. Los valores de ambos poderes caloríficos dependen también de que el combustible sea líquido o gaseoso. La Tabla A-25 proporciona datos sobre los poderes caloríficos para diversos hidrocarburos.

poder calorífico superior e inferior

En el siguiente ejemplo se muestra el cálculo de la entalpía de combustión a partir de datos tabulados.

Ejemplo 13.7

PROBLEMA CÁLCULO DE LA ENTALPÍA DE COMBUSTIÓN

Calcule la entalpía de combustión del metano gaseoso, en kJ por kg de combustible, **(a)** a 25°C y 1 atm con agua líquida en los productos, **(b)** a 25°C y 1 atm con vapor de agua en los productos. **(c)** Repita el apartado (b) a 1000 K y 1 atm.

SOLUCIÓN

Conocido: El combustible es metano gaseoso.

Se debe hallar: La entalpía de combustión, en kJ por kg de combustible, (a) a 25°C, 1 atm y agua líquida en los productos, (b) a 25°C, 1 atm y vapor de agua en los productos, (c) a 1000 K, 1 atm y vapor de agua en los productos.

Consideraciones e hipótesis:

1. Cada mol de oxígeno en el aire de combustión va acompañado de 3,76 moles de nitrógeno inerte.
2. La combustión es completa, y los reactivos y los productos se encuentran a la misma temperatura y presión.
3. El modelo de gas ideal se aplica al metano, aire de combustión y productos gaseosos de la combustión.

Análisis: La ecuación de la combustión es

$$CH_4 + 2O_2 + 7{,}52N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 7{,}52N_2$$

La entalpía de combustión, dada por la Ec. 13.18, es

$$\bar{h}_{comb} = \sum_{P} n_s(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_s - \sum_{R} n_e(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_e$$

Asignando a los coeficientes los valores que toman en la ecuación de la combustión y evaluando las entalpías específicas en términos de sus entalpías de formación específicas,

$$\begin{aligned}\bar{h}_{comb} &= \bar{h}_{CO_2} + 2\bar{h}_{H_2O} - \bar{h}_{CH_4(g)} - 2\bar{h}_{O_2} \\ &= (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CO_2} + 2(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{H_2O} - (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CH_4(g)} - 2(\cancel{\bar{h}_f^\circ}^{\,0} + \Delta\bar{h})_{O_2}\end{aligned}$$

Para el nitrógeno, los términos de entalpía en reactivos y productos se anulan. También, la entalpía de formación del oxígeno es cero, por definición. Reagrupando, la expresión de la entalpía de combustión resulta

$$\begin{aligned}\bar{h}_{comb} &= (\bar{h}_f^\circ)_{CO_2} + 2(\bar{h}_f^\circ)_{H_2O} - (\bar{h}_f^\circ)_{CH_4(g)} + [(\Delta\bar{h})_{CO_2} + 2(\Delta\bar{h})_{H_2O} - (\Delta\bar{h})_{CH_4(g)} - 2(\Delta\bar{h})_{O_2}] \\ &= \bar{h}_{comb}^\circ + [(\Delta\bar{h})_{CO_2} + 2(\Delta\bar{h})_{H_2O} - (\Delta\bar{h})_{CH_4(g)} - 2(\Delta\bar{h})_{O_2}]\end{aligned}$$

Los valores de $\bar{h}_{comb}^\circ$ y $(\Delta\bar{h})_{H_2O}$ dependen de que el agua en los productos sea líquida o gaseosa.

(a) Puesto que reactivos y productos están a 25°C, 1 atm en este caso, los términos $\Delta\bar{h}$ desaparecen de la expresión anterior para $\bar{h}_{comb}$. Así, para agua líquida en los productos, la entalpía de combustión es

$$\bar{h}_{comb}^\circ = (\bar{h}_f^\circ)_{CO_2} + 2(\bar{h}_f^\circ)_{H_2O(l)} - (\bar{h}_f^\circ)_{CH_4(g)}$$

Con los valores de la entalpía de formación tomados de la Tabla A-25

$$\bar{h}_{comb}^\circ = -393\,520 + 2(-285\,830) - (-74\,850) = -890\,330 \text{ kJ/kmol (combustible)}$$

Este resultado se pone en función de la unidad de masa del combustible dividiendo por el peso molecular del metano

$$h_{comb}^\circ = \frac{-890\,330 \text{ kJ/kmol(combustible)}}{16{,}04 \text{ kg(combustible)/kmol(combustible)}} = -55\,507 \text{ kJ/kg(combustible)}$$

que coincide razonablemente con el valor para el PCS del metano dado en la Tabla A-25.

(b) Como en el apartado (a), los términos $\Delta\bar{h}$ se anulan en la expresión de $\bar{h}_{comb}$. Para vapor de agua en los productos, dicha expresión se reduce a $\bar{h}_{comb}^\circ$, donde

$$\bar{h}_{comb}^\circ = (\bar{h}_f^\circ)_{CO_2} + 2(\bar{h}_f^\circ)_{H_2O(g)} - (\bar{h}_f^\circ)_{CH_4(g)}$$

Con los valores de la Tabla A-25 para las entalpías de formación

$$\bar{h}_{comb}^\circ = -393\,520 + 2(-241\,820) - (-74\,850) = -802\,310 \text{ kJ/kmol (combustible)}$$

Por unidad de masa de combustible, la entalpía de combustión para este caso es

$$h_{comb}^\circ = \frac{-802\,310}{16{,}04} = -50\,019 \text{ kJ / kg(combustible)}$$

que coincide razonablemente con el valor para el PCI del metano dado en la Tabla A-25.

(c) Para el caso en que los reactivos y los productos se encuentren a 1000 K, 1 atm, el término $\bar{h}^\circ_{comb}$ en la expresión anterior para $\bar{h}_{comb}$ tiene el valor determinado en el apartado (b): $\bar{h}^\circ_{comb} = -802\,310$ kJ/kmol (combustible), y los términos $\Delta\bar{h}$ para el O_2, H_2O (g) y CO_2 se calculan utilizando las entalpías específicas a 298 K y 1000 K tomadas de la Tabla A-23. Los resultados son

$$(\Delta\bar{h})_{O_2} = 31\,389 - 8682 = 22\,707 \text{ kJ/kmol}$$

$$(\Delta\bar{h})_{H_2O(g)} = 35\,882 - 9904 = 25\,978 \text{ kJ/kmol}$$

$$(\Delta\bar{h})_{CO_2} = 42\,769 - 9364 = 33\,405 \text{ kJ/kmol}$$

Para el metano se puede utilizar la expresión de $\bar{c}_p$ de la Tabla A-21 para obtener

$$(\Delta\bar{h})_{CH_4(g)} = \int_{298}^{1000} \bar{c}_p\, dT$$

$$= \bar{R}\left(3{,}826T - \frac{3{,}979}{10^3}\frac{T^2}{2} + \frac{24{,}558}{10^6}\frac{T^3}{3} - \frac{22{,}733}{10^9}\frac{T^4}{4} + \frac{6{,}963}{10^{12}}\frac{T^5}{5}\right)_{298}^{1.000}$$

$$= 38\,189 \text{ kJ/kmol (combustible)}$$

Sustituyendo valores en la expresión de la entalpía de combustión,

$$\bar{h}_{comb} = -802\,310 + [33\,405 + 2(25\,978) - 38\,189 - 2\,(22\,707)]$$

$$= -800\,552 \text{ kJ/kmol (combustible)}$$

Por unidad de masa del combustible

$$h_{comb} = \frac{-800\,552}{16{,}04} = -49\,910 \text{ kJ/kg(combustible)}$$

1 Comparando los valores, los apartados (b) y (c) se observa que la variación de la entalpía de combustión con la temperatura es muy pequeña. Lo mismo sucede con muchos hidrocarburos. Este hecho se utiliza frecuentemente para simplificar los cálculos de la combustión.

13.3 CÁLCULO DE LA TEMPERATURA ADIABÁTICA DE LLAMA

Reconsideremos el reactor en estado estacionario dibujado en la Fig. 13.2. En ausencia de trabajo $\dot{W}_{vc}$ y de efectos apreciables de las energías cinética y potencial, la energía liberada en la combustión se transfiere desde el reactor solamente de dos maneras: por la energía que acompaña a los productos salientes de la combustión y por cesión de calor al entorno. Cuanto menor sea esta cesión, mayor será la energía transportada por los productos de combustión y mayor su temperatura. La temperatura que alcanzan los productos, en el límite de operación adiabática del reactor, se llama ***temperatura adiabática de llama*** o temperatura *de combustión adiabática.*

temperatura adiabática de llama

La temperatura adiabática de llama se puede determinar mediante el uso de los principios de conservación de la masa y de la energía. Para ilustrar el procedimiento, supongamos que tanto el aire de combustión como los productos de la combustión forman mez-

clas de gases ideales. Entonces, con las otras hipótesis establecidas antes, la Ec. 13.12b del balance de energía por mol de combustible se reduce a la forma $\bar{h}_P = \bar{h}_R$, es decir

$$\sum_P n_s \bar{h}_s = \sum_R n_e \bar{h}_e \tag{13.21a}$$

donde e representa los flujos de entrada del combustible y el aire y s los productos de la combustión a la salida.

Uso de datos tabulados. Cuando se usa la Ec. 13.9 con datos tabulados para calcular los términos de la entalpía, la Ec. 13.21a toma la forma

$$\sum_P n_s (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_s = \sum_R n_e (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_e$$

o

$$\sum_P n_s (\Delta\bar{h})_s = \sum_R n_e (\Delta\bar{h})_e + \sum_R n_e \bar{h}_{f_e}^\circ - \sum_P n_s \bar{h}_{f_s}^\circ \tag{13.21b}$$

Los n se obtienen en base por mol de combustible, de la ecuación ajustada de la reacción química. Las entalpías de formación de reactivos y productos se obtienen de la Tabla A-25. En situaciones en las que no se disponga de la entalpía de formación del combustible se puede emplear como dato la entalpía de combustión. Conociendo los estados de los reactivos al entrar al reactor, los términos $\Delta\bar{h}$ para los reactivos se pueden calcular como se vio anteriormente. Así, todos los términos del segundo miembro de la Ec. 13.21b pueden calcularse. Los términos $(\Delta\bar{h})_s$ en el primer miembro dan cuenta de las variaciones en la entalpía de los productos desde T_{ref} hasta la temperatura adiabática de llama desconocida. Puesto que la temperatura incógnita aparece en cada término de la suma del primer miembro de la ecuación, la determinación de la temperatura adiabática de llama requiere *iteración*: Se supone una temperatura para los productos y se utiliza para evaluar el primer miembro de la Ec. 13.21b. El valor obtenido se compara con el determinado previamente para el segundo miembro de la ecuación. Se continúa el procedimiento hasta obtener un acuerdo satisfactorio. El Ejemplo 13.8 proporciona una ilustración de lo señalado.

Ejemplo 13.8

PROBLEMA CÁLCULO DE LA TEMPERATURA ADIABÁTICA DE LLAMA

En un reactor bien aislado entra octano líquido a 25°C y 1 atm y reacciona con aire que entra a la misma temperatura y presión. Para funcionamiento estacionario y efectos despreciables de las energías cinética y potencial, determine la temperatura de los productos de la combustión para combustión completa con **(a)** la cantidad teórica de aire, **(b)** el 400% del aire teórico.

SOLUCIÓN

Conocido: Octano líquido y aire, ambos a 25°C y 1 atm, reaccionan completamente dentro de un reactor bien aislado que opera en estado estacionario.

Se debe hallar: La temperatura de los productos de la combustión para (a) la cantidad teórica de aire, (b) el 400% del aire teórico.

Datos conocidos y diagramas:

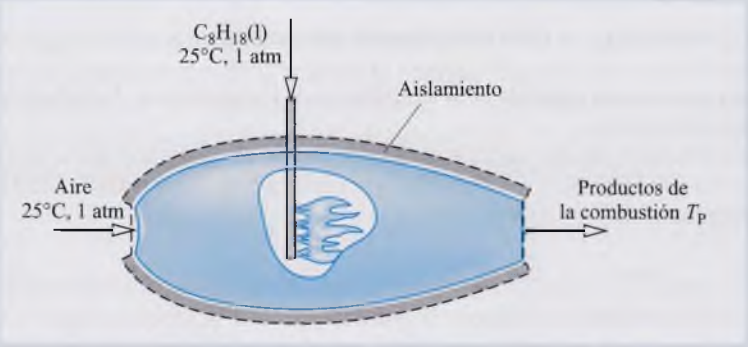


Figura E.13.8

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control indicado por la línea a trazos en la figura anterior opera en estado estacionario.
2. Para el volumen de control, $\dot{Q}_{vc} = 0$, $\dot{W}_{vc} = 0$ y los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.
3. Tanto el aire de combustión como los productos forman mezclas de gases ideales.
4. La combustión es completa.
5. Cada mol de oxígeno del aire de combustión va acompañado sólo de 3,76 moles de nitrógeno, que es inerte.

Análisis: En estado estacionario la Ec 13.12b del balance de energía para el volumen de control se reduce con las hipótesis 2 y 3 a $\bar{h}_P = \bar{h}_R$, o

$$\sum_P n_s \bar{h}_{fs} = \sum_R n_e \bar{h}_{fe} \qquad \text{(a)}$$

Cuando se combina la Ec. 13.9 con datos tabulados para el cálculo de los términos de entalpía, la Ec. (a) se escribe como

$$\sum_P n_s (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_s = \sum_R n_e (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_e$$

Reordenando,

$$\sum_P n_s (\Delta\bar{h})_s = \sum_R n_e (\Delta\bar{h})_e + \sum_R n_e \bar{h}_{fe}^\circ - \sum_P n_s \bar{h}_{fs}^\circ$$

donde todos los símbolos tienen el mismo significado que en la Ec. 13.21b. Puesto que los reactivos entran a 25°C, los términos $(\Delta\bar{h})_e$ en el segundo miembro desaparecen, y la ecuación del balance de energía se transforma en

$$\sum_P n_s (\Delta\bar{h})_s = \sum_R n_e \bar{h}_{fe}^\circ - \sum_P n_s \bar{h}_{fs}^\circ \qquad \text{(b)}$$

(a) Para la combustión del octano líquido con la cantidad estequiométrica de aire, la ecuación química es

$$C_8H_{18}\,(l) + 12{,}5O_2 + 47N_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O(g) + 47N_2$$

Llevando los coeficientes de esta ecuación a la Ec. (b) del balance de energía, ésta queda

$$8(\Delta\bar{h})_{CO_2} + 9(\Delta\bar{h})_{H_2O(g)} + 47(\Delta\bar{h})_{N_2}$$
$$= [(\bar{h}_f^\circ)_{C_8H_{18}(l)} + 12{,}5\cancel{(\bar{h}_f^\circ)_{O_2}}^{0} + 47\cancel{(\bar{h}_f^\circ)_{N_2}}^{0}]$$
$$= -[8(\bar{h}_f^\circ)_{CO_2} + 9(\bar{h}_f^\circ)_{H_2O(g)} + 47\cancel{(\bar{h}_f^\circ)_{N_2}}^{0}]$$

El segundo miembro de la ecuación anterior se puede calcular con los valores de las entalpías de formación tomados de la Tabla A-25, dando

$$8(\Delta\bar{h})_{CO_2} + 9(\Delta\bar{h})_{H_2O(g)} + 47(\Delta\bar{h})_{N_2} = 5\,074\,630 \text{ kJ/kmol (combustible)}$$

Cada término $\Delta\bar{h}$ en el primer miembro de esta ecuación depende de la temperatura de los productos, T_P. Esta temperatura se puede calcular por un procedimiento iterativo.

La tabla siguiente da un resumen del procedimiento iterativo para tres valores de prueba de T_P. Puesto que la suma de las entalpías de los productos es igual a 5 074 630 kJ/kmol, el valor real de T_P se encuentra en el intervalo de 2350 K a 2400 K. La interpolación entre estas temperaturas da $T_P = 2395$ K

	2500 K	2400 K	2350 K
$8(\Delta\bar{h})_{CO_2}$	975 408	926 304	901 816
$9(\Delta\bar{h})_{H_2O(g)}$	890 676	842 436	818 478
$47(\Delta\bar{h})_{N_2}$	3 492 664	3 320 597	3 234 869
$\sum_P n_s(\Delta\bar{h})_s$	5 358 748	5 089 337	4 955 163

(b) La ecuación química de la combustión completa del octano líquido con el 400% del aire teórico es

$$C_8H_{18}(l) + 50O_2 + 188N_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 37{,}5O_2 + 188N_2$$

El balance de energía, Ec. (b), en este caso se reduce a

$$8(\Delta\bar{h})_{CO_2} + 9(\Delta\bar{h})_{H_2O(g)} + 37{,}5(\Delta\bar{h})_{O_2} + 188(\Delta\bar{h})_{N_2} = 5\,074\,630 \text{ kJ/kmol (combustible)}$$

Observe que el segundo miembro tiene el mismo valor que en el apartado (a). Procediendo iterativamente como antes, la temperatura de los productos es $T_P = 962$ K. (1)

---

1 La temperatura determinada en (b) es considerablemente menor que el valor hallado en el apartado (a). Esto muestra que el aporte de más aire, una vez suministrado suficiente oxígeno para que se pueda producir la combustión completa, "diluye" los productos de la combustión bajando su temperatura.

Como colofón. Para un combustible determinado y una temperatura y presión dadas de los reactivos, la temperatura adiabática de llama *máxima* se obtiene para la combustión completa y la cantidad estequiométrica de aire. Sin embargo, el valor medido de la temperatura de los productos de combustión puede ser varios cientos de grados inferior a la temperatura adiabática de llama máxima calculada. Esto se debe a varias razones. Por ejemplo, una vez suministrada la cantidad necesaria de oxígeno para la combustión completa, el aporte de más aire diluye los productos de la combustión, bajando su temperatura. La combustión incompleta tiende a reducir la temperatura de los productos, y la combustión raramente es completa. También se pueden reducir las fugas de calor pero no eliminarlas completamente. Como resultado de las altas temperaturas alcanzadas, algunos productos de la combustión se pueden disociar. Las reacciones de disociación endotérmicas bajan la temperatura de los productos. El efecto de la disociación en la temperatura adiabática de llama se considera en la Sec. 14.4.

13.4 ENTROPÍA ABSOLUTA Y TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Hasta aquí nuestros análisis de los sistemas reactivos se han realizado utilizando los principios de conservación de la masa y la energía. En esta sección se consideran algunas de las implicaciones del segundo principio de la Termodinámica para sistemas reactivos. La discusión continúa en la Sec. 13.6, donde se trata el concepto de exergía, y en el capítulo siguiente, donde se considera el aspecto del equilibrio químico.

13.4.1 CÁLCULO DE LA ENTROPÍA PARA SISTEMAS REACTIVOS

La propiedad entropía juega un papel importante en las evaluaciones cuantitativas que utilizan el segundo principio de la Termodinámica. Cuando se considera un sistema reactivo surgen para la entropía los mismos problemas básicos que para la entalpía y la energía interna: debe utilizarse una referencia común para asignar los valores de la entropía de cada sustancia involucrada en la reacción. Esto se efectúa utilizando el *tercer principio* de la Termodinámica y el concepto de *entropía absoluta.*

tercer principio de la termodinámica

El ***tercer principio*** trata de la entropía de las sustancias en el cero absoluto de temperaturas. Basándose en observaciones experimentales, esta ley establece que la entropía de una sustancia cristalina pura es cero en el cero absoluto de temperaturas, 0 K. Las sustancias que no poseen una estructura cristalina pura en el cero absoluto de temperatura tienen un valor no nulo de la entropía en el cero absoluto. La evidencia experimental sobre la que se basa el tercer principio de la Termodinámica se obtiene principalmente de estudios de las reacciones químicas a bajas temperaturas y de mediciones de los calores específicos a temperaturas que se aproximan al cero absoluto.

entropía absoluta

Entropía absoluta. Para las consideraciones presentes, la importancia del tercer principio estriba en que proporciona una referencia respecto de la cual la entropía de cada sustancia participante en una reacción se puede evaluar de manera que no surjan ambigüedades o conflictos. La entropía relativa a esta referencia se denomina ***entropía absoluta.*** La variación de la entropía de una sustancia entre el cero absoluto y cualquier estado dado se puede determinar con medidas precisas de los intercambios de energía y los datos de los calores específicos o mediante procedimientos basados en la Termodinámica estadística y en datos moleculares observados.

La Tabla A-25 da el valor de la entropía absoluta para sustancias seleccionadas en el estado estándar de referencia, T_{ref} = 298,15 K y p_{ref} = 1 atm. Se dan dos valores para la entropía absoluta del agua. Uno es para agua líquida y el otro para vapor de agua. Como en el caso de la entalpía de formación del agua considerado anteriormente, el valor del vapor listado es para un estado hipotético en el cual el agua fuera vapor a 25°C y 1 atm que obedeciera el modelo del gas ideal. Las Tablas A-22 y A-23 dan las tabulaciones de la entropía absoluta frente a la temperatura a una presión de 1 atmósfera para gases seleccionados. La entropía absoluta a 1 atmósfera y a la temperatura T se designa $s°(T)$ o $\bar{s}°(T)$, según que el valor se de en base másica o en base molar. En todas estas tablas se considera que los gases se comportan como gases ideales.

Cuando se conoce la entropía absoluta en el estado estándar, su valor en cualquier otro estado se puede obtener sumándole a aquélla la variación en la entropía específica entre los dos estados. Análogamente, cuando se conoce la entropía absoluta a la presión p_{ref} y la temperatura T, su valor a la misma temperatura y cualquier otra presión p se puede obtener de

$$\bar{s}(T, p) = \bar{s}(T, p_{ref}) + [\bar{s}(T, p) - \bar{s}(T, p_{ref})]$$

El segundo término del segundo miembro de esta ecuación se puede calcular para un gas ideal utilizando la Ec. 6.25b. Esto es

$$\bar{s}(T, p) = \bar{s}^\circ(T) - \bar{R} \ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} \quad \text{(gas ideal)} \tag{13.22}$$

donde $\bar{s}^\circ$ (T) es la entropía absoluta a la temperatura T y la presión p_{ref}.

La entropía del componente i-ésimo de una mezcla de gases ideales se evalúa a la temperatura T de la mezcla y a su presión *parcial* p_i: $\bar{s}_i$ (T, p_i). La presión parcial viene dada por $p_i = y_i p$, donde y_i es la fracción molar del componente i, y p la presión de la mezcla. Así, la Ec. 13.22 toma la forma

$$\bar{s}_i(T, p_i) = \bar{s}_i^\circ(T) - \bar{R} \ln \frac{p_i}{p_{\text{ref}}}$$

o

$$\bar{s}_i(T, p_i) = \bar{s}_i^\circ(T) - \bar{R} \ln \frac{y_i p}{p_{\text{ref}}} \quad \left(\begin{array}{c}\text{componente } i \text{ de una} \\ \text{mezcla de gas ideal}\end{array}\right) \tag{13.23}$$

donde $\bar{s}_i^\circ$ (T) es la entropía absoluta del componente i a la temperatura T y la presión p_{ref}.

13.4.2 BALANCE DE ENTROPÍA PARA SISTEMAS REACTIVOS

Muchas de las consideraciones hechas al escribir los balances de energía para sistemas reactivos se aplican también a los balances de entropía. La expresión de los balances de entropía para sistemas reactivos se ilustrará con el análisis de casos especiales de gran interés.

Volúmenes de control en estado estacionario. Empecemos considerando el reactor de la Fig. 13.2, que opera en estado estacionario y cuya reacción de combustión viene dada por la Ec. 13.11. Tanto el aire como los productos de la combustión se suponen mezclas de gases ideales. El balance de entropía para el reactor de dos entradas y una salida se puede expresar, *por mol de combustible*, como

$$0 = \sum_j \frac{\dot{Q}_j/\dot{n}_C}{T_j} + \bar{s}_C + \underline{\left[\left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{s}_{O_2} + \left(a + \frac{b}{4}\right)3{,}76\,\bar{s}_{N_2}\right]} - \underline{\left[a\bar{s}_{CO_2} + \frac{b}{2}\bar{s}_{H_2O} + \left(a + \frac{b}{4}\right)3{,}76\,\bar{s}_{N_2}\right]} + \frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{n}_C} \tag{13.24}$$

donde $\dot{n}_C$ es el flujo molar del combustible y los coeficientes que aparecen en los términos subrayados son los correspondientes a cada sustancia en la ecuación de la reacción.

Las entropías específicas de la Ec. 13.24 son absolutas. Consideremos cómo se calculan las entropías para el aire y los productos de la combustión. Las entropías de los productos se pueden calcular con la Ec. 13.23, utilizando la temperatura, presión y composición de los mismos. Igualmente pueden calcularse las entropías del oxígeno y nitrógeno, utilizando la temperatura, presión y composición del aire de combustión. Si el combusti-

ble y el aire entran al reactor como una mezcla de gases ideales, las entropías de sus componentes se deberían calcular con la Ec. 13.23 utilizando las presiones parciales correspondientes. Tales consideraciones se aplican en el Ejemplo 13.9.

Ejemplo 13.9

PROBLEMA CÁLCULO DE LA ENTROPÍA GENERADA POR UN REACTOR

En un reactor bien aislado entra octano líquido a 25°C y 1 atm y reacciona con aire que entra a la misma temperatura y presión. Los productos de la combustión salen a 1 atm de presión. Para operación estacionaria y variaciones despreciables en la energía cinética y potencial, determine la entropía generada, en kJ/K por kmol de combustible, para una combustión completa con **(a)** la cantidad teórica de aire, **(b)** el 400% del aire teórico.

SOLUCIÓN

Conocido: El octano líquido y el aire, cada uno a 25°C y 1 atm, reaccionan hasta la combustión completa en un reactor bien aislado que opera en estado estacionario. Los productos de la combustión salen a 1 atm de presión.

Se debe hallar: La entropía generada, en kJ/K por kmol de combustible, para una combustión con (a) la cantidad teórica de aire, (b) el 400% de esta cantidad.

Datos conocidos y diagramas:

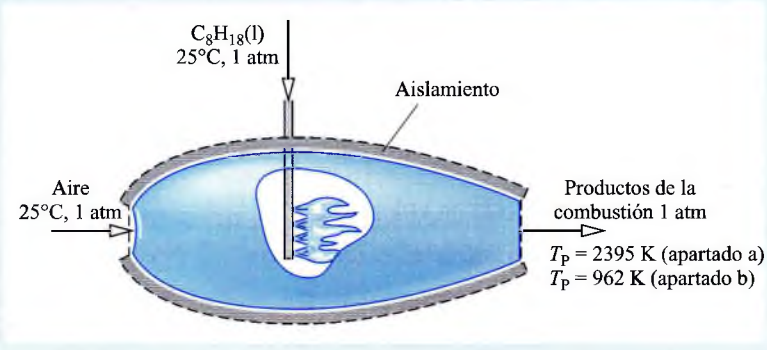


Figura E.13.9

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura adjunta por una línea de trazos opera en estado estacionario y sin intercambio de calor con el entorno.
2. La combustión es completa. Cada mol de oxígeno del aire de combustión va acompañado de 3,76 moles de nitrógeno inerte.
3. El aire de combustión y los productos resultantes se pueden modelar como mezclas de gases ideales.
4. Los reactivos entran a 25°C, 1 atm. Los productos salen a 1 atm.

Análisis: La temperatura de los productos de la combustión T_P se calculó en el Ejemplo 13.8 para cada uno de los dos casos. Para la combustión con el aire estequiométrico, T_P = 2395 K. Para la combustión completa con el 400% del aire teórico, T_P = 962 K.

(a) Para la combustión del octano líquido con la cantidad teórica de aire, la ecuación química es

$$C_8H_{18}\,(l) + 12{,}5O_2 + 47N_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O(g) + 47N_2$$

Con las hipótesis 1 y 3, el balance de entropía por mol de combustible toma la forma

$$0 = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{\dot{n}_C} + \bar{s}_F + (12{,}5\bar{s}_{O_2} + 47\bar{s}_{N_2}) - (8\bar{s}_{CO_2} + 9\bar{s}_{H_2O(g)} + 47\bar{s}_{N_2})$$

o, reagrupando términos

$$\frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{n}_C} = (8\bar{s}_{CO_2} + 9\bar{s}_{H_2O(g)} + 47\bar{s}_{N_2}) - \bar{s}_F - (12{,}5\bar{s}_{O_2} + 47\bar{s}_{N_2})$$

Cada coeficiente de esta ecuación es el del término correspondiente en la ecuación química ajustada.

El combustible entra al reactor individualmente a T_{ref}, p_{ref}. La entropía absoluta del octano líquido necesaria para el balance de entropía se obtiene de la Tabla A-25 y es 360,79 kJ/kmol·K.

El oxígeno y el nitrógeno en el aire de combustión entran al reactor como componentes de una mezcla a T_{ref}, p_{ref}. Con la Ec. 13.23 y los datos de entropía absoluta de la Tabla A-23,

$$\begin{aligned}\bar{s}_{O_2} &= \bar{s}^\circ_{O_2}(T_{ref}) - \bar{R}\ln\frac{y_{O_2}p_{ref}}{p_{ref}} \\ &= 205{,}03 - 8{,}314\ln 0{,}21 = 218{,}01\ \text{kJ/kmol}\cdot\text{K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{s}_{N_2} &= \bar{s}^\circ_{N_2}(T_{ref}) - \bar{R}\ln\frac{y_{N_2}p_{ref}}{p_{ref}} \\ &= 191{,}5 - 8{,}314\ln 0{,}79 = 193{,}46\ \text{kJ/kmol}\cdot\text{K}\end{aligned}$$

El producto gaseoso sale como una mezcla de gases ideales a 1 atm y 2395 K con la siguiente composición: $y_{CO_2} = 8/64 = 0{,}125$, $y_{H_2O(g)} = 9/64 = 0{,}1406$, $y_{N_2} = 47/64 = 0{,}7344$. Con la Ec. 13.23 y los datos de entropía absoluta a 2395 K de la Tabla A-23,

$$\begin{aligned}\bar{s}_{CO_2} &= \bar{s}^\circ_{CO_2} - \bar{R}\ln y_{CO_2} \\ &= 320{,}173 - 8{,}314\ln 0{,}125 = 337{,}46\ \text{kJ/kmol}\cdot\text{K} \\ \bar{s}_{H_2O} &= 273{,}986 - 8{,}314\ln 0{,}1406 = 290{,}30\ \text{kJ/kmol}\cdot\text{K} \\ \bar{s}_{N_2} &= 258{,}503 - 8{,}314\ln 0{,}7344 = 261{,}07\ \text{kJ/kmol}\cdot\text{K}\end{aligned}$$

Sustituyendo valores en la ecuación del balance de entropía,

$$\begin{aligned}\frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{n}_C} &= 8(337{,}46) + 9(290{,}30) \\ &\quad - 360{,}79 - 12{,}5(218{,}01) - 47(193{,}46) \\ &= 5404\ \text{kJ/kmol (octano)}\cdot\text{K}\end{aligned}$$

(b) La combustión completa del octano líquido con el 400% del aire teórico se describe con la siguiente ecuación química

$$C_8H_{18}(l) + 50O_2 + 188N_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O(g) + 37{,}5\,O_2 + 188N_2$$

El balance de entropía por mol de combustible toma la forma

$$\frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{n}_C} = (8\bar{s}_{CO_2} + 9\bar{s}_{H_2O(g)} + 37{,}5\,\bar{s}_{O_2} + 188\,\bar{s}_{N_2}) - \bar{s}_C - (50\,\bar{s}_{O_2} + 188\,\bar{s}_{N_2})$$

Las entropías específicas de los reactivos tienen los mismos valores que en el apartado (a). El producto gaseoso sale como una mezcla de gases ideales a 1 atm y 962 K con la siguiente composición: $y_{CO_2} = 8/242{,}5 = 0{,}033$, $y_{H_2O(g)} = 9/242{,}5 = 0{,}0371$, $y_{O_2} = 37{,}5/242{,}5 = 0{,}1546$, $y_{N_2} = 0{,}7753$. Con el mismo procedimiento que en el apartado (a),

$$\bar{s}_{CO_2} = 276{,}12 - 8{,}314 \ln 0{,}033 = 295{,}481 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$
$$\bar{s}_{H_2O} = 231{,}01 - 8{,}314 \ln 0{,}0371 = 258{,}397 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$
$$\bar{s}_{O_2} = 242{,}12 - 8{,}314 \ln 0{,}1546 = 257{,}642 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$
$$\bar{s}_{N_2} = 226{,}795 - 8{,}314 \ln 0{,}7753 = 228{,}911 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

Sustituyendo valores en la expresión de la entropía generada,

$$\frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{n}_C} = 8(295{,}481) + 9(258{,}397) + 37{,}5(257{,}642) + 188(228{,}911) - 360{,}79 - 50(218{,}01) - 188(193{,}46)$$
$$= 9754 \text{ kJ/kmol (octano)} \cdot \text{K}$$

1 Al comparar los resultados de los apartados (a) y (b) nótese que una vez suministrado suficiente oxígeno para la combustión completa, mezclar mayor cantidad de aire con el combustible antes de la combustión, conduce a una menor temperatura de los gases de combustión y a una mayor generación de entropía.

Sistemas cerrados. A continuación considérese un balance de entropía para un proceso en un sistema cerrado durante el cual se produce una reacción química:

$$S_P - S_R = \int \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b + \sigma \tag{13.25}$$

S_R y S_P designan, respectivamente, la entropía de los reactivos y la de los productos. Cuando ambos forman mezclas de gases ideales, el balance de entropía se puede expresar, *por mol de combustible*, como

$$\sum_P n\bar{s} - \sum_R n\bar{s} = \frac{1}{n_C} \int \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b + \frac{\sigma}{n_C} \tag{13.26}$$

donde los coeficientes n del primer miembro son los de la ecuación de la reacción que dan los moles de cada sustancia que reacciona o de cada producto *por mol de combustible*. Los términos del balance de entropía se pueden calcular con la Ec. 13.23 utilizando la temperatura, presión y composición de los reactivos o productos, según corresponda. El combustible podría estar mezclado con el oxidante, aspecto que habría que tener en cuenta al determinar las presiones parciales de los reactivos.

El Ejemplo 3.10 desarrolla un caso de cálculo de la variación de entropía para una combustión a volumen constante.

Ejemplo 13.10

PROBLEMA VARIACIÓN DE ENTROPÍA PARA LA COMBUSTIÓN A VOLUMEN CONSTANTE

Determine la variación de entropía en el sistema del Ejemplo 13.6, en kJ/K.

SOLUCIÓN

Conocido: Una mezcla de metano gaseoso y oxígeno, inicialmente a 25°C y 1 atm, se quema completamente en un recipiente rígido y cerrado. Los productos se enfrían hasta 900 K y 3,02 atm.

Se debe hallar: La variación de entropía del proceso en kJ/K.

Datos conocidos y diagramas: Ver Fig. E13.6

Consideraciones e hipótesis:

1. El contenido del recipiente se toma como sistema
2. La mezcla inicial, así como los productos de la combustión, se pueden modelar como mezclas de gases ideales.
3. La combustión es completa.

Análisis: La ecuación química de la combustión completa del metano con oxígeno es

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

La variación de entropía para el proceso del sistema cerrado es $\Delta S = S_P - S_R$, donde S_R y S_P designan, respectivamente, las entropías inicial y final del sistema. Puesto que la mezcla inicial se considera una mezcla de gases ideales (hipótesis 2), la entropía de los reactivos se puede expresar como la suma de las contribuciones de los componentes, calculada cada una a la temperatura de la mezcla y a la presión parcial del componente. Es decir

$$S_R = 1\bar{s}_{CH_4}(T_1, y_{CH_4} p_1) + 2\bar{s}_{O_2}(T_1, y_{O_2} p_1)$$

donde $y_{CH_4} = 1/3$ e $y_{O_2} = 2/3$ designan, respectivamente, las fracciones molares del metano y del oxígeno en la mezcla inicial. Igualmente, puesto que los productos de la reacción forman una mezcla de gases ideales (hipótesis 2),

$$S_P = 1\bar{s}_{CO_2}(T_2, y_{CO_2} p_2) + 2\bar{s}_{H_2O}(T_2, y_{H_2O} p_2)$$

donde $y_{CO_2} = 1/3$ e $y_{H_2O} = 2/3$ denotan, respectivamente, las fracciones molares del dióxido de carbono y del vapor de agua en los productos de la combustión. En estas ecuaciones, p_1 y p_2 designan la presión en los estados inicial y final, respectivamente.

Las entropías específicas necesarias para determinar S_R se pueden calcular mediante la Ec. 13.23, utilizando los datos de entropía absoluta de la Tabla A-25. Puesto que $T_1 = T_{ref}$ y $p_1 = p_{ref}$

$$\bar{s}_{CH_4}(T_1, y_{CH_4} p_1) = \bar{s}^\circ_{CH_4}(T_{ref}) - \bar{R} \ln \frac{y_{CH_4} p_{ref}}{p_{ref}}$$

$$= 186{,}16 - 8{,}314 \ln \frac{1}{3} = 195{,}294 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

De modo similar,

$$\bar{s}_{O_2}(T_1, y_{O_2} p_1) = \bar{s}^\circ_{O_2}(T_{ref}) - \bar{R} \ln \frac{y_{O_2} p_{ref}}{p_{ref}}$$

$$= 205{,}03 - 8{,}314 \ln \frac{2}{3} = 208{,}401 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

En el estado final los productos se encuentran a $T_2 = 900$ K y $p_2 = 3{,}02$ atm. Con la Ec. 13.23 y los datos de entropía absoluta de la Tabla A-23,

$$\bar{s}_{CO_2}(T_2, y_{CO_2} p_2) = \bar{s}^\circ_{CO_2}(T_2) - \bar{R} \ln \frac{y_{CO_2} p_2}{p_{ref}}$$

$$= 263{,}559 - 8{,}314 \ln \frac{(1/3)(3{,}02)}{1} = 263{,}504 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

$$\bar{s}_{H_2O}(T_2, y_{H_2O} p_2) = \bar{s}^\circ_{H_2O}(T_2) - \bar{R} \ln \frac{y_{H_2O} p_2}{p_{ref}}$$

$$= 228{,}321 - 8{,}314 \ln \frac{(2/3)(3{,}02)}{1} = 222{,}503 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

Finalmente, la variación de entropía del proceso es

$$\Delta S = S_P - S_R$$

$$= [263{,}504 + 2(222{,}503)] - [195{,}294 + 2(208{,}401)]$$

$$= 96{,}414 \text{ kJ/K}$$

13.4.3 CÁLCULO DE LA FUNCIÓN DE GIBBS PARA SISTEMAS REACTIVOS

En la segunda parte de este capítulo, relativa al análisis exergético, resulta de utilidad la propiedad termodinámica conocida como función de Gibbs. La *función de Gibbs específica*, $\bar{g}$, introducida en la Sec. 11.3, es

$$\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s} \tag{13.27}$$

El procedimiento seguido para establecer una referencia para la función de Gibbs es muy parecido al utilizado en la definición de la entalpía de formación: A cada elemento estable en el estado estándar se le asigna un valor cero de la función de Gibbs. La ***función de Gibbs de formación*** de un compuesto es igual al cambio de la función de Gibbs en la reacción mediante la cual el compuesto se forma a partir de sus elementos. La Tabla A-25 da la función de Gibbs de formación, $\bar{g}_f^\circ$, a 25°C y 1 atm para sustancias seleccionadas.

función de Gibbs de formación

La función de Gibbs en un estado distinto del estándar se encuentra sumando a la función de Gibbs de formación el cambio en la función de Gibbs específica $\Delta\bar{g}$ entre el estado estándar y el de interés

$$\bar{g}(T, p) = \bar{g}_f^\circ + [\bar{g}(T, p) - \bar{g}(T_{ref}, p_{ref})] = \bar{g}_f^\circ + \Delta\bar{g} \tag{13.28}$$

Con la Ec. 13.27, $\Delta\bar{g}$ se puede escribir como

$$\Delta\bar{g} = [\bar{h}(T,p) - \bar{h}(T_{\text{ref}},p_{\text{ref}})] - [T\bar{s}(T,p) - T_{\text{ref}}\bar{s}(T_{\text{ref}},p_{\text{ref}})]$$

La función de Gibbs del componente *i* en una mezcla de gases ideales se calcula la *presión parcial* del componente *i* y a la temperatura de la mezcla.

El procedimiento para determinar la función de Gibbs de formación se recoge en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 13.11

PROBLEMA CÁLCULO DE LA FUNCIÓN DE GIBBS DE FORMACIÓN

Determine la función de Gibbs de formación del metano en el estado estándar, en kJ/kmol.

SOLUCIÓN

Conocido: El compuesto es metano.

Se debe hallar: La función de Gibbs de formación en el estado estándar, en kJ/kmol.

Consideraciones e hipótesis: En la formación de metano a partir del carbono y del hidrógeno (H_2), éstos se encuentran inicialmente a 25°C y 1 atm de presión cada uno. El metano formado se encuentra también a 25°C y 1 atm de presión.

Análisis: El metano se forma a partir del carbono y del nitrógeno según $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$. El cambio en la función de Gibbs en esta reacción es

$$\begin{aligned}\bar{g}_P - \bar{g}_R &= (\bar{h} - T\bar{s})_{CH_4} - (\bar{h} - T\bar{s})_C - 2(\bar{h} - T\bar{s})_{H_2} \\ &= (\bar{h}_{CH_4} - \bar{h}_C - 2\bar{h}_{H_2}) - T(\bar{s}_{CH_4} - \bar{s}_C - 2\bar{s}_{H_2})\end{aligned}$$

donde $\bar{g}_P$ y $\bar{g}_R$ denotan, respectivamente, las funciones de Gibbs de reactivos y productos, ambas por kmol de metano.

En este caso, todas las sustancias se encuentran a la misma temperatura y presión, 25°C y 1 atm, que corresponden a los valores del estado de referencia estándar. En este estado la entalpía y la función de Gibbs para el carbono y el hidrógeno son cero por definición. Así, en la ecuación anterior $\bar{g}_R = \bar{h}_C = h_{H_2} = 0$. Además, $\bar{g}_P = (\bar{g}_f^\circ)_{CH_4}$ y se obtiene

$$(\bar{g}_f^\circ)_{CH_4} = (\bar{h}_f^\circ)_{CH_4} - T_{\text{ref}}(\bar{s}_{CH_4}^\circ - \bar{s}_C^\circ - 2\bar{s}_{H_2}^\circ)$$

donde el superíndice indica ° que se trata de propiedades a T_{ref}, p_{ref}. Con los datos de la Tabla A-25 para la entalpía de formación y la entropía absoluta

$$(\bar{g}_f^\circ)_{CH_4} = -74\,850 - 298{,}15\,[186{,}16 - 5{,}74 - 2(130{,}57)] = -50\,783 \text{ kJ/kmol}$$

La pequeña diferencia entre el valor calculado de la función de Gibbs de formación del metano y su valor de la Tabla A-25 se puede atribuir al redondeo.

13.5 CÉLULAS DE COMBUSTIBLE

célula de combustible

Una ***célula de combustible*** es un dispositivo en el cual el combustible y un oxidante sufren una reacción química controlada que da lugar a los productos y suministra directamente corriente eléctrica a un circuito externo. El combustible y el oxidante no reaccionan en un proceso rápido de combustión, sino que reaccionan por etapas en electrodos separados, uno positivo (*cátodo*) y otro negativo (*ánodo*). Un electrolito separa a los dos electrodos. La

velocidad de la reacción queda limitada por el tiempo que tardan las especies químicas en difundirse a través de los electrodos y del electrolito y por la cinética de reacción.

En una célula de combustible la reacción química se aprovecha para producir electricidad sin partes móviles y sin utilizar transferencias de calor intermedias como en las centrales térmicas estudiadas en los Caps. 8 y 9. Puesto que una célula de combustible no funciona como un ciclo termodinámico de potencia, no es aplicable la noción de rendimiento térmico máximo impuesto como límite por el segundo principio. Dado un determinado suministro de combustible y oxidante, se puede conseguir más trabajo con una célula de combustible que si se permitiera a los gases reaccionar espontáneamente (y por tanto muy irreversiblemente) y se suministraran los productos calientes de la combustión a un ciclo de potencia cuya eficiencia térmica está limitada estrictamente por el segundo principio. Además, las células no producen grandes cantidades de emisiones indeseables o *calor de desecho*.

Durante muchos años las células de combustible hidrógeno-oxígeno se han utilizado para suministrar energía a los vehículos espaciales. Las empresas eléctricas están desarrollando actualmente células de combustible con gas natural. Los fabricantes de coches consideran también que las células de combustible se podrán utilizar para mover vehículos. Sin embargo, aún quedan por resolver muchos problemas técnicos antes de que las células de combustible puedan tener un uso más generalizado.

Hay muchas clases de células de combustible. La Fig. 13.3 muestra un módulo de célula de combustible *óxido sólido* junto con el esquema de una célula de combustible *hidrógeno-oxígeno*, que se considera a continuación.

Célula de combustible hidrógeno-oxígeno. Considerando la Fig. 13.3, el hidrógeno suministrado a la célula se difunde a través del ánodo poroso y reacciona sobre la superficie del ánodo con los iones OH^-, formando agua y liberando electrones libres según

$$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$$

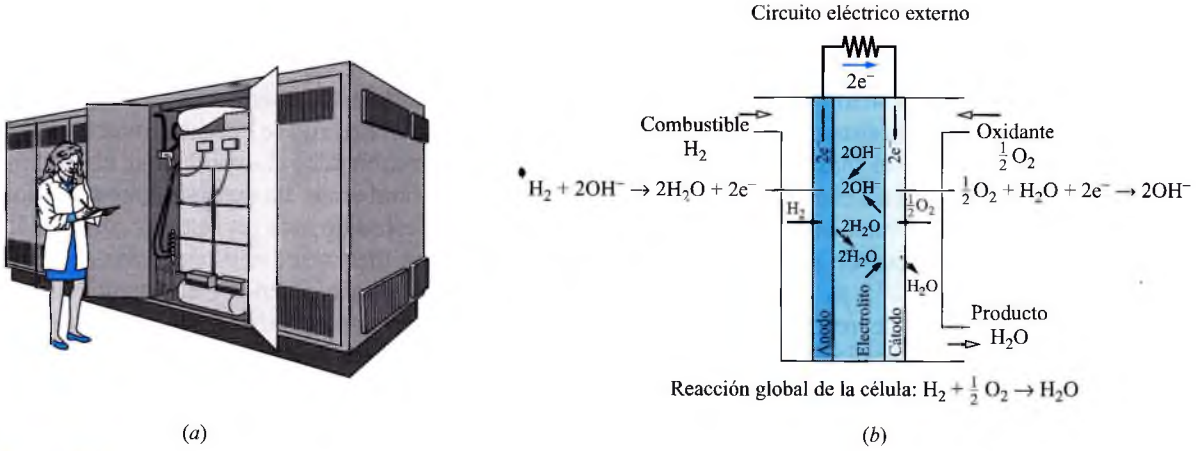


Figura 13.3 Sistemas de células de combustible. (a) Módulo de 25 kW de célula de combustible óxido sólido. (b) Esquema de una célula de combustible hidrógeno-oxígeno.

Los electrones entran en el circuito exterior y el agua va al electrolito. El oxígeno se combina en la superficie del cátodo con el agua del electrolito y los electrones del circuito exterior, para formar OH^- y agua según

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2O$$

El electrolito, que separa ambos electrodos, transporta los iones OH^- y completa el circuito. El agua se elimina de la célula. La reacción global de la célula es

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

que es la misma que la ecuación de la reacción de combustión altamente exotérmica, Ec. 13.1, con cuyo análisis se inició el presente capítulo. En la célula de combustible, sin embargo, tan solo se transfiere una cantidad relativamente pequeña de calor entre la célula y su entorno. Además, la temperatura dentro de la célula de combustible es pequeña frente a la de los productos en las reacciones de combustión rápidas. Los únicos productos de una célula de combustible de hidrógeno-oxígeno son el agua y la electricidad producida.

EXERGÍA QUÍMICA[1]

El objeto de esta sección es extender el concepto de exergía introducido en el Cap. 7 para utilizarlo en el estudio de sistemas con procesos de combustión. Para distinguir las consideraciones presentes de las introducidas anteriormente, estudiaremos como sistema una cantidad determinada de un combustible hidrocarbonado C_aH_b a temperatura T_0 y presión p_0. El ambiente consiste en una fase gaseosa a T_0, p_0 compuesta por nitrógeno, oxígeno, vapor de agua y dióxido de carbono. Puesto que el sistema está en equilibrio térmico y mecánico con el ambiente, el valor de la exergía según se definió en la Sec. 7.2 sería cero. Sin embargo, para ser más precisos deberíamos decir que la contribución *termomecánica* a la magnitud de la exergía tiene un valor nulo, ya que se puede definir una contribución *química* no identificada previamente que tiene un valor no nulo. Este aspecto del concepto de exergía es el objeto de esta sección.

13.6 INTRODUCCIÓN A LA EXERGÍA QUÍMICA

La exergía se introduce en el Cap. 7 a través del estudio de un sistema combinado consistente en un sistema cerrado objeto del análisis y un ambiente. Allí se buscaba una expresión que diera el máximo trabajo extraible del sistema combinado, al evolucionar el sistema cerrado hacia el equilibrio térmico y mecánico con el ambiente. La ***exergía termomecánica*** nos da el valor buscado del trabajo. En esta sección estudiaremos un sistema combinado formado por un ambiente y un sistema consistente en una cantidad especificada de combustible a T_0, p_0. El objetivo es valorar el trabajo que puede obtenerse al permitir que el combustible reaccione con el oxígeno del ambiente para producir los componentes ambientales dióxido de carbono y agua. La ***exergía química*** es, por definición, el máximo trabajo teórico que podría desarrollar el sistema combinado. La suma de las exergías termomecánica y química es la exergía total asociada a un sistema dado en un estado especificado, relativa a un determinado ambiente.

exergía termomecánica

exergía química

[1] El estudio del Cap. 7 es un prerrequisito para esta sección.

EXERGÍA QUÍMICA DE UN HIDROCARBURO: C_aH_b

Considérese un sistema combinado formado por un ambiente y una cantidad de combustible hidrocarburo, C_aH_b. Para ayudar a visualizar cómo se puede obtener trabajo a partir de la reacción del combustible con los componentes ambientales, en el sistema combinado se incluye una célula de combustible que opera en estado estacionario, según muestra la Fig. 13.4. Refiriéndonos a esta figura, el combustible entra a la célula a temperatura T_0 y presión p_0. El oxígeno entra procedente del ambiente por otra conducción. Suponiendo que el ambiente consiste en una mezcla de gases ideales, el oxígeno entraría en las condiciones existentes en el ambiente: temperatura T_0 y presión parcial $y^a_{O_2} p_0$, donde $y^a_{O_2}$ es la fracción molar del oxígeno en el ambiente de referencia para la exergía. El combustible y el oxígeno reaccionan completamente dentro de la célula formando dióxido de carbono y *vapor de agua*, que salen en corrientes separadas y en sus condiciones ambientales: temperatura T_0 y presiones parciales $y^a_{CO_2} p_0$ e $y^a_{H_2O} p_0$, respectivamente. La reacción viene dada por

$$C_aH_b + \left(a + \frac{b}{4}\right) O_2 \rightarrow aCO_2 + \frac{b}{2} H_2O \tag{13.29}$$

El balance de energía para un volumen de control que englobe la célula de combustible se reduce, en estado estacionario, a

$$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C} = \frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_C} + \bar{h}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{h}_{O_2} - a\bar{h}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{h}_{H_2O} \tag{13.30}$$

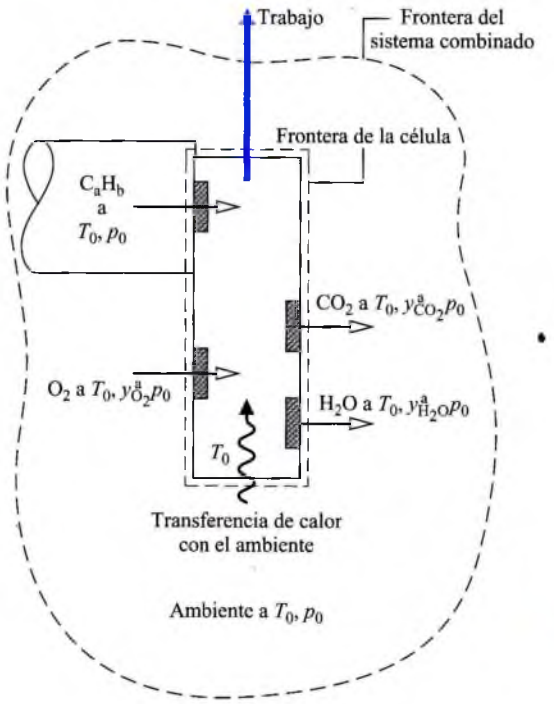


Figura 13.4 Ilustración para introducir el concepto de exergía química de un combustible.

Las contribuciones de las energías cinética y potencial se consideran despreciables. Puesto que la célula de combustible opera en estado estacionario, su volumen no varía con el tiempo, por lo que no se necesita consumir parte de $\dot{W}_{vc}$ para desplazar el ambiente. Así, la Ec. 13.30 da el trabajo desarrollado por el sistema combinado: sistema más ambiente. Se supone que el calor se intercambia con el ambiente solamente a la temperatura T_0. Por tanto, un balance de entropía para el volumen de control toma la forma

$$0 = \frac{\dot{Q}_{vc}/\dot{n}_C}{T_0} + \bar{s}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{s}_{O_2} - a\bar{s}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{s}_{H_2O} + \frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{n}_C} \tag{13.31}$$

Eliminando la transferencia de calor entre las Ecs. 13.30 y 13.31 resulta

$$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C} = \left[\bar{h}_C + \underline{\left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{h}_{O_2} - a\bar{h}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{h}_{H_2O}}\right] - T_0\left[\bar{s}_C + \underline{\left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{s}_{O_2} - a\bar{s}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{s}_{H_2O}}\right] - T_0\frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{n}_C} \tag{13.32}$$

En la Ec. 13.32, la entalpía y la entropía específicas del combustible se calculan a T_0 y p_0. Los valores de las entalpías específicas del primer término subrayado se pueden determinar conociendo solamente la temperatura T_0. Las entalpías específicas del segundo término subrayado se pueden determinar conociendo la temperatura, presión y composición del ambiente. En consecuencia, una vez determinado el ambiente, todos los términos de entalpía y entropía de la Ec. 13.32 se pueden considerar conocidos e independientes de la naturaleza de los procesos que ocurran en el volumen de control. Sin embargo, el término $T_0\dot{\sigma}_{vc}$ depende explícitamente de la naturaleza de tales procesos. De acuerdo con el segundo principio, $T_0\dot{\sigma}_{vc}$ es positivo cuando existen irreversibilidades internas, desaparece en el caso límite de ausencia de irreversibilidades y jamás es negativo. El *valor máximo teórico* del trabajo desarrollado se da cuando no se presentan irreversibilidades. Haciendo $T_0\dot{\sigma}_{vc}$ igual a cero en la Ec. 13.32, resulta la siguiente expresión para la *exergía química*:

$$\bar{a}^q = \left[\bar{h}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{h}_{O_2} - a\bar{h}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{h}_{H_2O}\right] - T_0\left[\bar{s}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{s}_{O_2} - a\bar{s}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{s}_{H_2O}\right] \tag{13.33}$$

El superíndice q se utiliza para distinguir esta contribución al valor de la exergía de la exergía termomecánica introducida en el Cap. 7.

Ecuaciones útiles. Por conveniencia de cálculo con ordenador, la exergía química dada por la Ec. 13.33 se puede escribir como la Ec. 13.35 reemplazando los términos de entropía específica del O_2, CO_2 y H_2O por la expresión siguiente, obtenida por reducción de la Ec. 6.21b,

$$\bar{s}_i(T_0, y_i^a p_0) = \bar{s}_i(T_0, p_0) - \bar{R}\ln y_i^a \tag{13.34}$$

El primer término del segundo miembro es la entropía absoluta a T_0 y p_0 e y_i^a es la fracción molar del componente i en el ambiente.

Aplicando la Ec. 13.34, la Ec. 13.33 se transforma en

$$\begin{aligned}\bar{a}^{q} = &\left[\bar{h}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{h}_{O_2} - a\bar{h}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{h}_{H_2O(g)}\right](T_0, p_0) \\ &- T_0\left[\bar{s}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{s}_{O_2} - a\bar{s}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{s}_{H_2O(g)}\right](T_0, p_0) \\ &+ \bar{R}T_0 \ln\left[\frac{(y^a_{O_2})^{a+b/4}}{(y^a_{CO_2})^a (y^a_{H_2O})^{b/2}}\right]\end{aligned} \tag{13.35}$$

Los términos de entalpía específica se determinan utilizando las entalpías de formación de las sustancias respectivas. Las entropías absolutas que aparecen en la ecuación son las entropías absolutas determinadas según la Sec. 13.4. Habitualmente el término logarítmico sólo contribuye a la magnitud de la exergía química en un pequeño porcentaje.

La Ec. 13.35 se puede expresar alternativamente en términos de las funciones de Gibbs de las sustancias respectivas como

$$\begin{aligned}\bar{a}^{q} = &\left[\bar{g}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{g}_{O_2} - a\bar{g}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{g}_{H_2O(g)}\right](T_0, p_0) \\ &+ \bar{R}T_0 \ln\left[\frac{(y^a_{O_2})^{a+b/4}}{(y^a_{CO_2})^a (y^e_{H_2O})^{b/2}}\right]\end{aligned} \tag{13.36}$$

Las funciones de Gibbs específicas se calculan a la temperatura T_0 y a la presión p_0 del ambiente. Estos términos se pueden determinar con la Ec. 13.28 según

$$\bar{g}(T_0, p_0) = \bar{g}^\circ_f + [\bar{g}(T_0, p_0) - \bar{g}(T_{ref}, p_{ref})] \tag{13.37}$$

donde $\bar{g}^\circ_f$ es la función de Gibbs de formación. Para el *caso particular* en el que T_0 y p_0 coincidan con T_{ref} y p_{ref}, respectivamente, el segundo término del segundo miembro de la Ec. 13.37 desaparece y la función de Gibbs específica es justamente la función de Gibbs de formación. Finalmente, nótese que el término subrayado de la Ec. 13.36 puede escribirse de forma más compacta como $-\Delta G$: el cambio de la función de Gibbs cambiado de signo para la reacción, Ec. 13.29, considerando cada sustancia por separado a temperatura T_0 y presión p_0.

EXERGÍA QUÍMICA DE OTRAS SUSTANCIAS

El método introducido en esta sección para calcular la exergía química de los hidrocarburos puros puede utilizarse, en principio, para otras sustancias: La exergía química es el máximo trabajo teórico que puede desarrollarse en una célula de combustible en la que la sustancia de interés entra a T_0, p_0 y reacciona completamente con los componentes del ambiente para producir los componentes del ambiente. Todos los componentes ambientales involucrados entran y salen de la célula con sus condiciones en el ambiente. Describiendo adecuadamente el ambiente, el método puede aplicarse a todos los compuestos de interés práctico.[2]

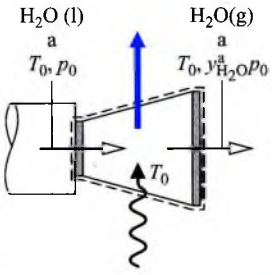
[2] Para una discusión más amplia, véase el libro de M. J. Moran: *Availability Analysis: A Guide to Efficient Energy Use.* ASME Press, New York, 1989, pp. 169-170.

En la discusión siguiente consideramos solamente los compuestos CO, H_2O, N_2, O_2 y CO_2, porque todos ellos participan en las reacciones elementales de combustión que tratamos en este capítulo. De estas cinco sustancias, sólo el monóxido de carbono no está incluido en el ambiente considerado. Tomaremos los compuestos en el orden dado.

- Siguiendo el desarrollo de la Ec. 13.36 para el caso del monóxido de carbono, a T_0, p_0, la reacción en la célula es $CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$, y la exergía química viene dada por

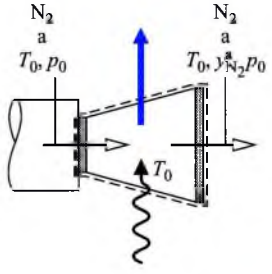
$$\bar{a}^{q}_{CO} = [\bar{g}_{CO} + \tfrac{1}{2}\bar{g}_{O_2} - \bar{g}_{CO_2}](T_0, p_0) + \bar{R}T_0 \ln\left[\frac{(y^a_{O_2})^{1/2}}{y^a_{CO_2}}\right] \tag{13.38}$$

Si el monóxido de carbono no es puro sino un componente de una mezcla de gases ideales a T_0, p_0, cada componente i de la mezcla entra en la célula a la temperatura T_0 y con su presión parcial $y_i p_0$. La contribución del monóxido de carbono a la exergía química de la mezcla, por mol de CO, viene dada por la Ec. 13.38 con la fracción molar del monóxido de carbono en la mezcla, y_{CO}, incluida en el numerador del término logarítmico, que se lee entonces $\ln[y_{CO}(y^a_{O_2})^{1/2}/y^a_{CO_2}]$. Esta consideración es importante al evaluar la exergía de los productos de combustión que contienen monóxido de carbono.



- Considérese a continuación el caso del agua pura a T_0, p_0. El agua está presente como vapor en el ambiente considerado, pero normalmente es líquido a T_0, p_0. Así, el agua entra en la célula como líquido a T_0, p_0 y sale como vapor a T_0, $y^a_{H_2O}\,p_0$, *sin producirse ninguna reacción en la célula.* La exergía química es

$$\bar{a}^{q}_{H_2O} = [\bar{g}_{H_2O(l)} - \bar{g}_{H_2O(g)}](T_0, p_0) + \bar{R}T_0 \ln\left(\frac{1}{y^a_{H_2O}}\right) \tag{13.39}$$



- Considérese el N_2, O_2 y CO_2, todos ellos puros a T_0, p_0. El nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono están presentes en el ambiente y son normalmente gases a T_0, p_0. Para cada uno de ellos, el gas entra en la célula a T_0, p_0 y sale T_0, $y^a p_0$, donde y^a es la fracción molar de N_2, O_2 y CO_2 en el ambiente, según corresponda. No se producen reacciones en la célula. La exergía química se reduce simplemente a un término logarítmico de la forma

$$\bar{a}^{q} = \bar{R}T_0 \ln\left(\frac{1}{y^a}\right) \tag{13.40}$$

- Finalmente, para una mezcla de gases ideales a T_0, p_0 compuesta *sólo* de sustancias presentes como gases en el ambiente, la exergía química se obtiene sumando las contribuciones de cada uno de los componentes. El resultado, por mol de mezcla, es

$$\bar{a}^{q} = \bar{R}T_0 \sum_i y_i \ln\left(\frac{y_i}{y^a_i}\right) \tag{13.41a}$$

donde y_i e y^a_i representan las fracciones molares del componente i en la mezcla a T_0, p_0 y en el ambiente, respectivamente. Expresando el término logarítmico como $(\ln(1/y^a_i) + \ln y_i)$ e introduciendo la Ec. 13.40 para cada gas, la Ec. 13.41a puede escribirse de forma alternativa como

$$\bar{a}^q = \sum_i y_i \bar{a}^q + \bar{R}\, T_0 \sum_i y_i \ln y_i \qquad (13.41b)$$

El desarrollo de las Ecs. 13.38 hasta la 13.41 se deja como ejercicio. Los ejemplos subsiguientes y los problemas del final del capítulo ilustran su uso.

13.7 EXERGÍA QUÍMICA ESTÁNDAR

Los ambientes utilizados hasta aquí como referencia para calcular valores de exergía son adecuados para una amplia variedad de aplicaciones prácticas, incluida la combustión. Sin embargo, en muchos casos interesantes el ambiente debe ampliarse para incluir otras sustancias. En aplicaciones que incluyen el carbón, por ejemplo, entre los componentes del ambiente aparecen generalmente el óxido de azufre y otros compuestos de azufre. Además, una vez determinado el ambiente, son necesarios un conjunto de cálculos para obtener las exergías de sustancias de interés. Estas complejidades pueden resolverse usando una tabla de *exergías químicas estándar*. Los valores de dichas ***exergías químicas estándar*** están basados en ambientes de referencia estándar para valores de la temperatura, T_0, y presión, p_0, igual a 298,15 y 1 atm, respectivamente, y consisten en un conjunto de sustancias de referencia con una concentración estándar que refleja de la forma más aproximada posible el panorama químico del ambiente. Para excluir la posibilidad de trabajo producido por interacciones entre partes del ambiente, estas sustancias de referencia deben estar en equilibrio mutuo. Las sustancias de referencia caen en general, en tres grupos: componentes gaseosos de la atmósfera, sustancias sólidas de la corteza terrestre y sustancias neutras o con iones de los océanos. Una característica común de los ambientes estándar de referencia de la exergía es una fase gas, que equivale al aire, que incluye N_2, O_2, CO_2, H_2O (g), y otros gases. Cada gas presente en esta fase gaseosa se considera que está a una temperatura, T_0, y a una presión parcial $p_i = y_i^a\, p_0$.

exergías químicas estándar

Dos son las alternativas más usadas como ambientes estándar de referencia de la exergía. Son los denominados *Modelo I* y *Modelo II*. La Tabla A-26 da, para cada uno de estos modelos, valores de la exergía química estándar para diversas sustancias, en kJ/kmol, junto con una breve descripción de la lógica del conjunto propuesto. Los métodos empleados para determinar las exergías químicas estándar tabuladas se explican en las referencias que acompañan la tabla. En cada análisis en particular sólo se debe utilizar uno de los modelos.

El uso de una tabla estándar simplifica a menudo la aplicación de los principios exergéticos. Sin embargo, el término "estándar" es malinterpretado con frecuencia ya que no hay una especificación del ambiente que sea válida para *todas* las aplicaciones. Con todo, las exergías químicas calculadas relativas a especificaciones alternativas del ambiente están en buen acuerdo, en general. Para una amplia variedad de aplicaciones ingenieriles, la conveniencia de utilizar valores estándar compensa sobradamente la ligera pérdida de exactitud en los resultados. En particular, puede ignorarse el efecto de ligeras variaciones en los valores de T_0, p_0 respecto de sus valores *estándar*.

EXERGÍA QUÍMICA ESTÁNDAR DE UN HIDROCARBURO: C_aH_b

En principio, la exergía química estándar de una sustancia *no presente* en el ambiente estándar de referencia puede calcularse considerando una reacción idealizada de la sustancia con otras cuyas exergías químicas *sean conocidas*. Para ilustrar esto en el caso de un combustible hidrocarburo puro, C_aH_b a T_0, p_0 , consideraremos un volumen de control en estado estacionario, como el que recoge la Fig. 13.5, y en el que el combustible reacciona

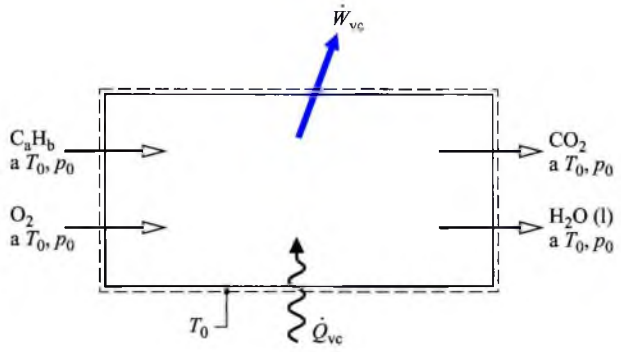


Figura 13.5 Reactor utilizado para introducir la exergía química estándar C_aH_b.

con el oxígeno para formar dióxido de carbono y agua en *fase líquida* de acuerdo con la Ec. 13.29. Se considera que todas las sustancias entran y salen a T_0, p_0 y que la transferencia de calor sólo se produce a T_0.

Si consideramos que no hay irreversibilidades, el balance de exergía será

$$0 = \sum_j \underbrace{\left[1 - \frac{T_0}{T_j}\right]}_{0} \left(\frac{\dot{Q}_j}{\dot{n}_C}\right) - \left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C}\right) + \bar{a}_C^q + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{a}^q - a\bar{a}_{CO_2}^q - \left(\frac{b}{2}\right)\bar{a}_{H_2O}^q - \underbrace{\dot{A}_d}_{0}$$

donde, como antes, el subíndice C corresponde al combustible. Despejando la exergía química del combustible, obtenemos

$$\bar{a}_C^q = \left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} + a\bar{a}_{CO_2}^q + \left(\frac{b}{2}\right)\bar{a}_{H_2O}^q - \left(a + \frac{b}{2}\right)\bar{a}_{O_2}^q \qquad (13.42)$$

Siguiendo el desarrollo de la Ec. 13.32 para el caso de la Fig. 13.5, tenemos también

$$\left(\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_C}\right)_{\substack{\text{int}\\\text{rev}}} = \underline{\left[\bar{h}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{h}_{O_2} - a\bar{h}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{h}_{H_2O(l)}\right](T_0, p_0)} - T_0\left[\bar{s}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{s}_{O_2} - a\bar{s}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{s}_{H_2O(l)}\right](T_0, p_0) \qquad (13.43)$$

El término subrayado en la Ec. 13.43 coincide con el $\overline{PCS}\,(T_0, p_0)$, poder calorífico superior introducido en la Sec.13.2. Incorporando la Ec. 13.43 en la 13.42, tenemos

$$\bar{a}_C^q = \overline{PCS}(T_0, p_0) - T_0\left[\bar{s}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{s}_{O_2} - a\bar{s}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{s}_{H_2O(l)}\right](T_0, p_0) + a\bar{a}_{CO_2}^q + \left(\frac{b}{2}\right)a\bar{a}_{H_2O(l)}^q - \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{a}_{O_2}^q \qquad (13.44a)$$

Las Ecs. 13.42 y 13.43 pueden expresarse alternativamente en términos de la función molar de Gibbs como sigue:

$$\bar{a}^{q}_{C} = \left[\bar{g}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{g}_{O_2} - a\bar{g}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{g}_{H_2O(l)}\right](T_0, p_0)$$
$$+ a\bar{a}^{q}_{CO_2} + \left(\frac{b}{2}\right)a\bar{a}^{q}_{H_2O(l)} - \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{a}^{q}_{O_2} \qquad (13.44b)$$

La exergía química estándar de un hidrocarburo C_aH_b puede calcularse con las exergías químicas estándar del O_2, CO_2 y H_2O (l), gracias a las Ecs. 13.44 junto con los valores apropiados de propiedades: el poder calorífico superior y las entropías absolutas o las funciones de Gibbs. ***Por ejemplo...*** considérese el metano, CH_4, con T_0 = 298,15 K (25°C), p_0 = 1 atm. En este caso podemos tomar los valores de la función de Gibbs directamente de la Tabla A-25, y las exergías químicas estándar para O_2, CO_2 y H_2O (l) de la Tabla A-26 (Modelo II), puesto que cada fuente corresponde a 298 K y 1 atm. Con a = 1, b = 4, la Ec. 13.44b da 831 680 kJ/kmol. Este es un valor que coincide con el listado para el metano en la Tabla A-26, Modelo II. ▲

Concluiremos la presente discusión señalando aspectos especiales de las Ecs. 13.44. La Ec. 13.44a emplea el poder calorífico superior y la entropía absoluta del combustible. Cuando no se dispone de esos datos, como sucede con el carbón, el carbón vegetal o el fuel-oil, la aproximación de la Ec. 13.44a puede hacerse mediante una *estimación* o *medición* del poder calorífico superior y con un valor estimado de la entropía absoluta determinada mediante procedimientos descritos en la bibliografía técnica[3]. El primer término de la Ec. 13.44b que incluye la función de Gibbs tiene la misma forma que el primer término de la Ec. 13.36, excepto que aquí aparece el agua en fase líquida. Además, el primer término de la Ec 13.44b puede escribirse de forma más compacta como $-\Delta G$: el valor negativo del cambio de la función de Gibbs para la reacción. Finalmente, nótese que sólo lo subrayado en las Ecs. 13.44 requiere valores de la exergía química relativos al modelo seleccionado para el ambiente de referencia para la exergía.

En el Ejemplo 13.12 comparamos el uso de la Ec. 13.36 con la Ec. 13.44b para calcular la exergía química de un combustible hidrocarburo puro.

Ejemplo 13.12

PROBLEMA CÁLCULO DE LA EXERGÍA QUÍMICA DEL OCTANO

Determine la exergía química del octano líquido, en kJ/kg a 298,15 K y 1 atm. **(a)** Mediante la Ec. 13.36 calcule la exergía química para un ambiente que consiste en una fase gaseosa a 25°C y 1 atm que obedece el modelo de gas ideal con la siguiente composición molar: N_2, 75,67%; O_2, 20,35%, H_2O, 3,12%; CO_2, 0,03%; otros, 0,83%. **(b)** Calcule la exergía química con la Ec. 13.44b y las exergías químicas estándar de la Tabla A-26 (Modelo II).

[3] Véase, por ejemplo, A. Bejan, G. Tsatsaronis y M. J. Moran. *Thermal Design and Optimization* , Wiley, New York, 1996, Sec. 3.4.3.

SOLUCIÓN

Conocido: El combustible es octano líquido.

Se debe hallar: La exergía química (a) usando la Ec. 13.36 relativa a un ambiente consistente en una fase gaseosa a 25°C, 1 atm y con composición especificada, (b) usando la Ec. 13.44b y las exergías químicas estándar.

Datos conocidos y diagramas:

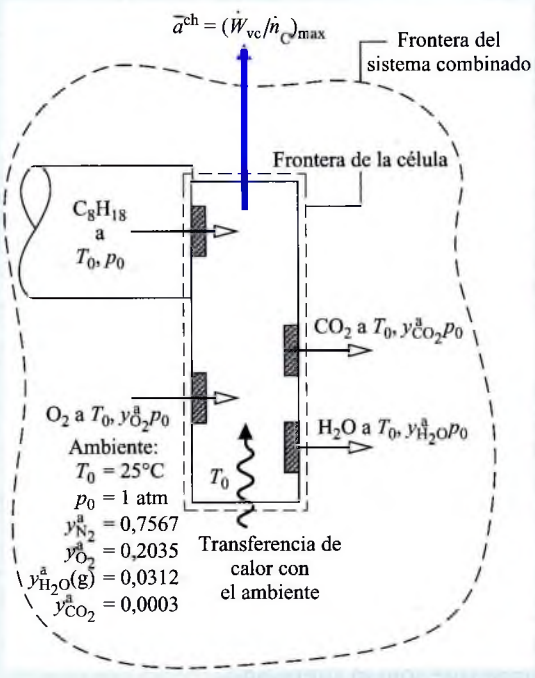


Figura E.13.12

Consideraciones e hipótesis: Como recoge la Fig. E13.12, el ambiente para el apartado (a) consiste en una mezcla de gases ideales con el siguiente análisis molar: N_2, 75,67%; O_2, 20,35%; H_2O, 3,12%; CO_2, 0,03%; otros, 0,83%. Para el apartado (b) se aplica el Modelo II de la Tabla A-26.

Análisis: La combustión completa del octano líquido con O_2 se describe por

$$C_8H_{18}\,(l) + 12{,}5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O(g)$$

(a) Para este caso, la Ec. 13.36 toma la forma

$$\bar{a}^q = [\bar{g}_{C_8H_{18}(l)} + 12{,}5\bar{g}_{O_2} - 8\bar{g}_{CO_2} - 9\bar{g}_{H_2O(g)}]\,(T_0, p_0) + \bar{R}T_0 \ln\left[\frac{(y^a_{O_2})^{12,5}}{(y^a_{CO_2})^8\,(y^a_{H_2O(g)})^9}\right]$$

Puesto que $T_0 = T_{ref}$ y $p_0 = p_{ref}$, las funciones de Gibbs específicas necesarias son las funciones de Gibbs de formación de la Tabla A-25. Con la composición dada del ambiente y los datos de la Tabla A-25, la ecuación anterior da

$$\bar{a}^q = [6610 + 12{,}5(0) - 8(-394\,380) - 9(-228\,590)] + 8{,}314(298{,}15)\ln\left[\frac{(0{,}2035)^{12,5}}{(0{,}0003)^8(0{,}0312)^9}\right]$$

$$= 5\,218\,960 + 188\,883 = 5\,407\,843 \text{ kJ/kmol}$$

Dividiendo por la masa molecular, la exergía química se obtiene en base másica

$$a^{q} = \frac{5\,407\,843}{114{,}22} = 47\,346 \text{ kJ/kg}$$

(b) Con los coeficientes de la reacción escrita arriba, la Ec. 13.44b da

3

$$\bar{a}^{q} = [\bar{g}_{C_8H_{18}(l)} + 12{,}5\bar{g}_{O_2} - 8\bar{g}_{CO_2} - 9\bar{g}_{H_2O(g)}]\,(T_0, p_0) + 8\bar{a}^{q}_{CO_2} + 9\bar{a}^{q}_{H_2O_2} - 12{,}5\bar{a}^{q}_{O_2}$$

Con datos de la Tabla A-25 y del Modelo II de la Tabla A-26, la ecuación anterior da

$$\begin{aligned}\bar{a}^{q} &= [6610 + 12{,}5(0) - 8(-394\,380) - 9(-237\,180)] \\ &\quad + 8(19\,870) + 9(900) - 12{,}5(3970) \\ &= 5\,296\,270 + 117\,435 = 5\,413\,705 \text{ kJ/kmol}\end{aligned}$$

Como se esperaba, el resultado coincide muy aproximadamente con el valor listado para el octano en la tabla A-26 (Modelo II). Dividiendo por la masa molecular, la exergía química se obtiene en base masa unidad

$$a^{q} = \frac{5\,413\,705}{114{,}22} = 47\,397 \text{ kJ/kg}$$

Las exergías químicas determinadas aquí mediante los dos enfoques usados en el apartado (a) y en el (b) prácticamente coinciden.

---

1 Un análisis molar del ambiente, en base *seca*, da: O_2, 21%; N_2, CO_2 y los otros componentes secos, 79%. Esto es coherente con el análisis del aire seco utilizado a lo largo del capítulo. El vapor de agua presente en el ambiente supuesto corresponde a la cantidad de vapor que estaría presente si la fase gaseosa estuviera saturada de vapor de agua a la temperatura y presión especificadas.

2 El valor del término logarítmico en la Ec. 13.36 depende de la composición del ambiente. En el caso presente contribuye aproximadamente con un 3% al valor de la exergía química. Puesto que la contribución del término logarítmico es habitualmente pequeña, se puede conseguir, a menudo, una aproximación satisfactoria al valor de la exergía química sin incluir dicho término.

3 Los términos de las Ecs. 13.36 y 13.44b que implican la función de Gibbs tienen la misma forma, excepto $\bar{g}_{H_2O(g)}$ que aparece en la Ec. 13.36 y $\bar{g}_{H_2O(l)}$ que aparece en la Ec. 13.44b.

EXERGÍA QUÍMICA ESTÁNDAR DE OTRAS SUSTANCIAS

Utilizando el enfoque dado antes para los combustibles hidrocarburos que nos ha llevado a la Ec. 13.44b, podemos, en principio, determinar la exergía química estándar de cualquier sustancia no presente en el ambiente. Con dicha sustancia en el papel de combustible en el desarrollo anterior, consideramos una reacción para ella que incluya otras sustancias cuyas exergías químicas estándar *sean conocidas*, y escribimos

$$\bar{a}^{q} = -\Delta G + \underbrace{\sum_{P} n\bar{a}^{q}} - \sum_{R} n\bar{a}^{q} \qquad (13.45)$$

donde ΔG es la variación de la función de Gibbs en la reacción, tomando cada sustancia por separado a temperatura T_0 y presión p_0. El término subrayado corresponde al término subrayado de la Ec. 13.44b y se calcula usando las exergías químicas estándar *conocidas*, junto con los coeficientes n correspondientes a los de los moles de estos reactivos y de los productos por mol de sustancia cuya exergía química estándar está siendo calculada.

Por ejemplo... consideremos el caso del amoníaco, NH_3 y T_0 = 298,15 (25°C), p_0 = 1 atm. Haciendo que el amoníaco desempeñe el papel del combustible en el procedimiento descrito arriba, podemos considerar cualquier reacción del NH_3 con otras sustancias cuyas exergías químicas estándar son conocidas. Para la reacción

$$NH_3 + \tfrac{3}{4}\,O_2 \rightarrow \tfrac{1}{2}\,N_2 + \tfrac{3}{2}\,H_2O$$

la Ec. 13.45 toma la forma

$$\bar{a}^{\,q}_{NH_3} = \left[\bar{g}_{NH_3} + \tfrac{3}{4}\,\bar{g}_{O_2} - \tfrac{1}{2}\,\bar{g}_{N_2} - \tfrac{3}{2}\,\bar{g}_{H_2O}\right](T_0, p_0) + \tfrac{1}{2}\,\bar{a}^{\,q}_{N_2} + \tfrac{3}{2}\,\bar{a}^{\,q}_{H_2O(l)} - \tfrac{3}{4}\,\bar{a}^{\,q}_{O_2}$$

Usando la función de Gibbs de la Tabla A-25 y las exergías químicas estándar para el O_2, N_2 y H_2O (l) de la Tabla A-26 (Modelo II), $\bar{a}^{\,q}_{NH_3}$ = 337 910 kJ/kmol. Esto concuerda muy aproximadamente con el valor que, para el amoníaco, recoge la Tabla A-26, Modelo II. ▲

Finalmente, nótese que la Ec. 13.41b es válida para mezclas que contienen gases distintos de los del ambiente de referencia, por ejemplo combustibles gaseosos. Esta ecuación puede también aplicarse a mezclas (y soluciones) que no siguen el modelo de gas ideal. En todos estos casos los términos $\bar{a}^{\,q}_i$ se toman de la tabla de exergías químicas estándar.

13.8 RESUMEN SOBRE LA EXERGÍA

La exergía asociada a un estado determinado es la suma de dos contribuciones: la contribución termomecánica introducida en el Cap. 7 y la contribución química introducida en esta sección. En base másica, la exergía específica *total* es

$$a = \underline{(u - u_0) + p_0\,(v - v_0) - T_0\,(s - s_0) + \frac{C^2}{2} + gz} + a^q$$

donde el término subrayado es la contribución termomecánica (Ec. 7.9) y a^q es la contribución química calculada según recoge la Sec. 13.6 o 13.7. Análogamente, la exergía de flujo específica asociada a un determinado estado es la suma

$$a_f = \underline{h - h_0 - T_0\,(s - s_0) + \frac{C^2}{2} + gz} + a^q \qquad (13.47)$$

donde el término subrayado es la contribución termomecánica (Ec. 7.20) y a^q la contribución química. Cuando se calcula la contribución termomecánica, podemos pensar en que el sistema se lleva sin cambio en su composición desde el estado especificado hasta el estado T_0 y p_0, en equilibrio térmico y mecánico con el ambiente. Según la naturaleza del

sistema, éste puede ser un estado hipotético. Dependiendo de la naturaleza del sistema lo anterior puede ser una condición *hipotética.*

Cuando se evalúa una diferencia de exergías o de exergías de flujo entre estados de la misma composición, la contribución química se anula y queda solamente la contribución termomecánica. Este ha sido el caso en todos los análisis exergéticos considerados en secciones previas del libro. Sin embargo, en aquellos casos que incluyen reacciones químicas es necesario contabilizar explícitamente la contribución de la exergía química. Esto se considera en los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Los siguientes dos ejemplos ilustran los principios de la exergía considerados antes. En el Ej. 13.13, la Ec. 13.47 se utiliza para calcular la exergía de flujo específica en una fuga de vapor.

Ejemplo 13.13

PROBLEMA CÁLCULO DE LA EXERGÍA DE FLUJO EN UNA FUGA DE VAPOR

En una tubería de una central térmica hay una fuga de vapor a 5 bar y 240°C. Calcúlese la exergía de flujo del vapor, en kJ/kg, relativa a un ambiente a 25°C, 1 atm en el que la fracción molar del vapor de agua es $y^a_{H_2O} = 0{,}0303$.

SOLUCIÓN

Conocido: Vapor de agua en un estado conocido. Se describe también el ambiente.

Se debe hallar: La exergía de flujo del vapor de agua, en kJ/kg.

Consideraciones e hipótesis:

1. El ambiente consiste en una fase gaseosa que sigue el modelo del gas ideal. La fracción molar del vapor de agua en el ambiente es 0,0303.
2. Se desprecian los efectos de la velocidad y la gravedad.

Análisis: Con la hipótesis 2, la exergía de flujo específica viene dada por la Ec. 13.47 según

$$a_f = \underline{(h - h_0) - T_0 (s - s_0)} + a^q$$

El término subrayado es la contribución termomecánica a la exergía de flujo, calculada como en el Cap. 7. Con los datos de las tablas de vapor

$$h - h_0 - T_0 (s - s_0) = (2939{,}9 - 104{,}9) - 298(7{,}2307 - 0{,}3674)$$

$$= 789{,}7 \text{ kJ/kg}$$

donde h_0 y s_0 son aproximados por los valores del líquido saturado a T_0.

La contribución de la exergía química a la exergía de flujo se calcula con la Ec. 13.39. Con los datos de la Tabla A-25

$$a^q = \frac{1}{M}\left\{\left[\bar{g}_{H_2O(l)} - \bar{g}_{H_2O(g)}\right](T_0, p_0) + \bar{R}T_0 \ln\left(\frac{1}{y^a_{H_2O}}\right)\right\}$$

$$= \frac{1}{18}\left\{[-237\,180 - (-228\,590)] + (8{,}314)(298)\ln\left(\frac{1}{0{,}0303}\right)\right\}$$

$$= \frac{73{,}1 \text{ kJ/kmol}}{18 \text{ kg/kmol}} = 4{,}1 \text{ kJ/kg}$$

Sumando las contribuciones termomecánica y química, la exergía de flujo del vapor en el estado indicado es

$$a_f = 789{,}7 + 4{,}1 = 793{,}8 \text{ kJ/kg}$$

En este caso la contribución química a la exergía es inferior al 1% de su valor total.

En el Ejemplo 13.14 se calcula la exergía de flujo para productos de la combustión.

Ejemplo 13.14

PROBLEMA CÁLCULO DE LA EXERGÍA DE FLUJO EN PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN

En un reactor entra gas metano que se quema completamente con el 140% del aire teórico. Los productos de la combustión salen como una mezcla a la temperatura T y la presión de 1 atm. Para $T = 480$ y 1560 K, calcúlese la exergía de flujo de los productos de la combustión, en kJ por kmol de combustible. Realícense los cálculos respecto de un ambiente consistente en una mezcla de gases ideales a 25°C y 1 atm, cuyo análisis molar es $y^a_{N_2} = 0{,}7567$, $y^a_{O_2} = 0{,}2035$, $y^a_{H_2O} = 0{,}0303$, $y^a_{CO_2} = 0{,}0003$.

SOLUCIÓN

Conocido: El gas metano reacciona completamente con el 140% de su aire teórico. Los productos de la combustión salen del reactor a 1 atm y con una temperatura conocida. El ambiente se especifica también.

Se debe hallar: La exergía de flujo de los productos de la combustión, en kJ por kmol de combustible, para cada una de las dos temperaturas dadas.

Consideraciones e hipótesis:

1. Los productos de la combustión se modelan como una mezcla de gases ideales en todos los estados considerados.
2. Se desprecian los efectos del movimiento y de la gravedad.

Análisis: Para el 140% del aire teórico, la ecuación de la combustión completa del metano es

$$CH_4 + 2{,}8(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 10{,}53N_2 + 0{,}8O_2$$

La exergía de flujo viene dada por la Ec. 13.47, que incluye las contribuciones química y termomecánica. Puesto que
1 los productos de la combustión forman una mezcla de gases ideales cuando se encuentran a T_0, p_0 y cada componente está presente en el ambiente, la contribución química a la exergía, por mol de combustible, se obtiene de la siguiente expresión estructurada según la Ec. 13.41a

$$\bar{a}^q = \bar{R}T_0\left[1\ln\left(\frac{y_{CO_2}}{y^a_{CO_2}}\right) + 2\ln\left(\frac{y_{H_2O}}{y^a_{H_2O}}\right) + 10{,}53\ln\left(\frac{y_{N_2}}{y^a_{N_2}}\right) + 0{,}8\left(\frac{y_{O_2}}{y^a_{O_2}}\right)\right]$$

De la ecuación de la reacción, las fracciones molares de los componentes de los productos, $y_{CO_2} = 0{,}0698$, $y_{H_2O} = 0{,}1396$, $y_{N_2} = 0{,}7348$, $y_{O_2} = 0{,}0558$. Sustituyendo estos valores conjuntamente con las fracciones molares ambientales respectivas, se obtiene $\bar{a}^q = 17\,756$ kJ por kmol de combustible.

Aplicando los principios de las mezclas de gases ideales, la contribución termomecánica a la exergía de flujo, por mol de combustible, es

$$\begin{aligned}\bar{h} - \bar{h}_0 - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) = {} & [\bar{h}(T) - \bar{h}(T_0) - T_0(\bar{s}^\circ(T) - \bar{s}^\circ(T_0) - \bar{R}\ \ln(y_{CO_2}p/y_{CO_2}p_0))]_{CO_2} \\ & + 2\,[\bar{h}(T) - \bar{h}(T_0) - T_0(\bar{s}^\circ(T) - \bar{s}^\circ(T_0) - \bar{R}\ \ln(y_{H_2O}p/y_{H_2O}p_0))]_{H_2O} \\ & + 10{,}53\,[\bar{h}(T) - \bar{h}(T_0) - T_0(\bar{s}^\circ(T) - \bar{s}^\circ(T_0) - \bar{R}\ \ln(y_{N_2}p/y_{N_2}p_0))]_{N_2} \\ & + 0{,}8\,[\bar{h}(T) - \bar{h}(T_0) - T_0(\bar{s}^\circ(T) - \bar{s}^\circ(T_0) - \bar{R}\ \ln(y_{O_2}p/y_{O_2}p_0))]_{O_2}\end{aligned}$$

Como $p = p_0$, cada uno de los términos logarítmicos se anula, y con los datos de $\bar{h}$ y $\bar{s}^\circ$ a T_0 de la Tabla A-23, la contribución termomecánica es

$$\begin{aligned}\bar{h} - \bar{h}_0 - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) = {} & [\bar{h}(T) - 9364 - 298{,}15(\bar{s}^\circ(T) - 213{,}7)]_{CO_2} \\ & + 2\,[\bar{h}(T) - 9904 - 298{,}15(\bar{s}^\circ(T) - 188{,}7)]_{H_2O} \\ & + 10{,}53\,[\bar{h}(T) - 8669 - 298{,}15(\bar{s}^\circ(T) - 191{,}5)]_{N_2} \\ & + 0{,}8\,[\bar{h}(T) - 8682 - 298{,}15(\bar{s}^\circ(T) - 205{,}0)]_{O_2}\end{aligned}$$

Entonces, con $\bar{h}$ y $\bar{s}^\circ$ de las Tablas A-23 a $T = 480$ y 1560 K, se obtienen los siguientes resultados

$T = 480$ K: $\bar{h} - \bar{h}_0 - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) = 17\,731$ kJ por kmol de combustible

$T = 1560$ K: $\bar{h} - \bar{h}_0 - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) = 390\,835$ kJ por kmol de combustible

Sumando las dos contribuciones, la exergía de flujo de los productos de la combustión en cada uno de los dos estados especificados es

$T = 480$ K: $a_f = 35\,487$ kJ por kmol de combustible

$T = 1560$ K: $a_f = 408\,591$ kJ por kmol de combustible

---

1 Este es un estado *hipotético* para los productos de la combustión porque se producirá parte de la condensación del agua presente cuando los productos se lleven a las condiciones ambientales T_0 y p_0. Un cálculo de la exergía que tenga en cuenta tal condensación aparece en Bejan, Tsatsaronis y Moran, *Thermal Design and Optimization*, pp. 129-138.

2 La contribución química a la exergía de flujo es relativamente poco importante en el caso de mayor temperatura, suponiendo sólo el 4% de su valor. Sin embargo, en el caso de temperatura más baja, la exergía química es aproximadamente la mitad del valor total.

13.9 EFICIENCIA EXERGÉTICA DE LOS SISTEMAS REACTIVOS

Los dispositivos diseñados para producir trabajo a partir de un proceso de combustión, tales como las centrales eléctricas con vapor o gas, y los motores de combustión interna no cumplen las condiciones supuestas en dicha deducción y tienen, invariablemente, irreversibilidades y pérdidas asociadas a su funcionamiento. Por tanto, los dispositivos reales sólo producen una fracción del máximo trabajo teórico. El análisis exergético de la central térmica de vapor de la Sec. 8.6 proporciona un ejemplo.

El rendimiento de los dispositivos destinados a producir trabajo se puede evaluar como el cociente entre el trabajo real desarrollado y el máximo trabajo teórico. Este cociente es una especie de *rendimiento según el segundo principio o rendimiento exergética.* La baja eficiencia exergética que presentan los dispositivos productores de trabajo comunes sugiere que, termodinámicamente, existe la posibilidad de un aprovechamiento más eficiente de la exergía de los combustibles destinados a dicho fin. Sin embargo, los esfuerzos en esta dirección deben tener en cuenta los imperativos económicos que gobiernan la aplicación práctica de cualquier dispositivo. El equilibrio entre los ahorros de combustible y los costos adicionales necesarios para alcanzar esos ahorros debe ser cuidadosamente establecido.

La célula de combustible es un ejemplo. Apuntamos anteriormente (Sec. 13.5) que las reacciones químicas en las células de combustible están más controladas que las reacciones de combustión rápidas y relativamente incontroladas que tienen lugar en los dispositivos convencionales de producción de potencia. Al ser menos disipativas, las células de combustible pueden alcanzar mayores eficiencias exergéticas que los otros dispositivos. Los avances recientes en la tecnología de las células de combustible permitirán utilizarlas más ampliamente para la producción de trabajo en un futuro próximo.

Los ejemplos que siguen proporcionan ilustraciones del cálculo de la eficiencia exergética de los sistemas reactivos.

Ejemplo 13.15

PROBLEMA EFICIENCIA EXERGÉTICA DE UN MOTOR DE COMBUSTIÓN INTERNA

Defina y calcule la eficiencia exergética del motor de combustión interna del Ejemplo 13.4. Utilice el valor de la exergía química determinado en el Ejemplo 13.12(a).

SOLUCIÓN

Conocido: A un motor de combustión interna que opera en estado estacionario entran octano líquido y la cantidad estequiométrica de aire en corrientes separadas a 25°C y 1 atm, produciéndose una combustión completa. Los productos de la combustión salen a 615 K. La potencia del motor es 37 kW, y el flujo másico del combustible es 0,002 kg/s.

Se debe hallar: La eficiencia exergética del motor, utilizando el valor de la exergía química determinado en el Ejemplo 13.12(a).

Datos conocidos y diagramas: Véase la Fig. E13.4.

Consideraciones e hipótesis:

1. Véanse las consideraciones del Ejemplo 13.4.
2. El ambiente es el mismo que el utilizado en el Ejemplo 13.12(a).
3. El aire de combustión entra condiciones ambientales.
4. Las variaciones de energía cinética y potencial son despreciables.

Análisis: La eficiencia exergética del motor puede determinarse a partir del balance de exergía. En estado estacionario, la velocidad a la que entra la exergía en el motor es igual a la de salida más la de destrucción de exergía dentro del motor. Como el aire entra en condiciones ambientales, y por tanto con exergía nula, la exergía entra al motor sólo con el combustible. La exergía sale del motor asociada al trabajo y al calor y con los productos de la combustión.

Si la potencia generada se toma como el producto del motor, y el calor transferido y los productos de combustión se consideran pérdidas, una expresión de la eficiencia que mida en qué extensión la exergía que entra al motor con el combustible se convierte en producto será,

$$\varepsilon = \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{A}_C}$$

donde $\dot{A}_C$ denota la velocidad a la cual entra la exergía con el combustible.

Puesto que el combustible entra al motor a 25°C y 1 atm, que corresponde a los valores T_0 y p_0 del ambiente, y los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables, la exergía del combustible es su componente química calculada en el Ejemplo 13.12(a). No hay contribución termomecánica. Así

$$\dot{A}_C = \dot{m}_C a^q = (0{,}002 \text{ kg/s})\left(47\,346 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) = 94{,}7 \text{ kW}$$

La eficiencia exergética será, entonces,

$$\varepsilon = 37/94.7 = 0{,}391\ (39{,}1\%)$$

1 El calor de desecho de los motores grandes se puede utilizar por otros dispositivos; por ejemplo, una bomba de calor de absorción. En tales casos, la exergía que acompaña a la transferencia de calor puede incluirse en el numerador de la expresión de la eficiencia exergética. Puesto que con tales montajes se aprovecharía una parte mayor de la exergía que entra con el combustible, el valor de ε sería mayor que el obtenido en la solución.

En el ejemplo siguiente calculamos la eficiencia exergética de un reactor.

Ejemplo 13.16

PROBLEMA EFICIENCIA EXERGÉTICA DE UN REACTOR

Determine la exergía destruida en kJ por kmol de combustible en el reactor del Ejemplo 13.9, y defina y calcule su eficiencia exergética. Considere **(a)** combustión completa con la cantidad teórica de aire, y **(b)** combustión completa con el 400% del aire teórico. Utilice el valor de la exergía química obtenido en el Ejemplo 13.12(a).

SOLUCIÓN

Conocido: En un reactor bien aislado que opera estacionariamente se quema completamente octano líquido con aire, entrando ambos a 25°C y 1 atm. Los productos de combustión salen a 1 atm de presión.

Se debe hallar: La exergía destruida, en kJ por kmol de combustible, y evaluar la eficiencia según el segundo principio para la combustión completa con (a) el aire teórico, (b) el 400% del aire teórico.

Datos conocidos y diagramas Véase la Fig. E13.9.

Consideraciones e hipótesis:

1. Véanse las consideraciones del Ejemplo 13.9.
2. El ambiente es el mismo que en el Ejemplo 13.12(a).
3. El aire de combustión entra en condiciones ambientales.
4. Las variaciones de las energías cinética y potencial son despreciables.

Análisis: En estado estacionario, la velocidad de la exergía que entra en el reactor es igual a la velocidad de la exergía que sale más la velocidad a la que la exergía se destruye dentro del reactor. Puesto que el aire de la combustión entra en condiciones ambientales, por lo tanto con exergía cero, la exergía entra en el reactor solamente con el combustible. El reactor está bien aislado, por lo tanto no hay transferencia de exergía por flujo de calor. Tampoco hay trabajo, $\dot{W}_{vc}$. Por lo tanto, la exergía sale solamente con los productos de la combustión. La eficiencia exergética puede expresarse como

$$\varepsilon = \frac{\dot{A}_{\text{productos}}}{\dot{A}_C}$$

donde $\dot{A}_C$ es el flujo de exergía que entra con el combustible y $\dot{A}_{\text{productos}}$ es el flujo de exergía que sale con los productos de la combustión. A partir del balance de exergía para el reactor, expresado en términos verbales, podemos escribir, alternativamente, la expresión de la eficiencia exergética como

$$\varepsilon = \frac{\dot{A}_C - \dot{A}_d}{\dot{A}_C} = 1 - \frac{\dot{A}_d}{\dot{A}_C}$$

La exergía destruida que aparece en la expresión anterior se puede obtener de la relación

$$\frac{\dot{A}_d}{\dot{n}_C} = T_0 \frac{\dot{\sigma}_{vc}}{\dot{n}_C}$$

donde T_0 es la temperatura del ambiente y $\dot{\sigma}_{vc}$ la velocidad de generación de entropía. Esta última se ha calculado en la solución del Ejemplo 13.19 para cada uno de los dos casos. Para la combustión completa con la cantidad teórica de aire

$$\frac{\dot{A}_d}{\dot{n}_C} = (298\,\text{K})\left(5404\,\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\right) = 1\,610\,392\,\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}$$

De modo análogo, para el caso de combustión completa con el 400% del aire teórico

$$\frac{\dot{A}_d}{\dot{n}_C} = (298)(9754) = 2\,906\,692\,\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}$$

Puesto que el combustible entra al reactor a 25°C, 1 atm, que corresponde a los valores de T_0 y p_0 del ambiente, y los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables, la exergía del combustible es su exergía química calculada en el Ejemplo 13.12(a). No existe contribución termomecánica. Así, para el caso de la combustión completa con la cantidad teórica de aire

$$\varepsilon = 1 - \frac{1\,610\,392}{5\,407\,843} = 0{,}702\,(70{,}2\%)$$

Análogamente, para la combustión completa con el 400% del aire teórico

$$\varepsilon = 1 - \frac{2\,906\,692}{5\,407\,843} = 0{,}463\,(46{,}3\%)$$

1 Los valores de la eficiencia calculados muestran que una parte importante de la exergía se destruye en el proceso de combustión. En el caso de utilizar el aire teórico se destruye aproximadamente el 30% de la exergía del combustible. En el caso en que se utiliza exceso de aire se destruye aproximadamente el 50% de la exergía del combustible. Al utilizar los gases calientes aparecen destrucciones adicionales de exergía. Es evidente, por tanto, que la conversión global del combustible desde su entrada hasta el uso final tiene una baja eficiencia exergética. El análisis exergético de la central térmica de vapor de la Sec. 8.6 ilustra esta afirmación.

13.10 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

En este capítulo hemos aplicado los principios termodinámicos a sistemas que realizan reacciones químicas, destacando los sistemas que implican la combustión de combustibles hidrocarburos.

La primera parte del capítulo empieza con una discusión de los conceptos y terminología relacionada con los combustibles, el aire de combustión y los productos de combustión. La aplicación de los balances de energía a los sistemas reactivos se considera luego, incluido el estudio en volúmenes de control en estado estacionario o sistemas cerrados. Para calcular las entalpías específicas requeridas en tales aplicaciones se introduce y maneja el concepto de entalpía de formación. La determinación de la temperatura adiabática de llama se trabaja como una aplicación.

A continuación se revisa el empleo del segundo principio de la termodinámica. El concepto de entropía absoluta se desarrolla para proporcionar las entropías específicas requeridas por los balances de entropía para los sistemas que incluyen reacciones químicas. Se introduce luego la función de Gibbs. La primera parte del capítulo concluye con una discusión sobre células de combustible.

En la segunda parte del capítulo extendemos el concepto de exergía del Cap. 7 introduciendo la exergía química. También se discute el concepto de exergía química *estándar*. Se desarrollan métodos de cálculo y se ilustran con la evaluación de las exergías químicas de hidrocarburos y de otras sustancias. La presentación concluye con una discusión de eficiencias exergéticas de sistemas reactivos.

La siguiente lista proporciona una guía de estudio para este capítulo. Cuando se hayan completado el estudio del texto y los ejercicios de fin de capítulo, el estudiante deberá ser capaz de:

- escribir el significado de los conceptos listados al margen del texto del capítulo y entender cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de conceptos clave listados aquí resulta de particular importancia.
- determinar las ecuaciones ajustadas de las reacciones para la combustión de hidrocarburos, tanto para combustión completa como incompleta con diversos porcentajes de aire teórico.
- aplicar balances de energía a los sistemas que incluyen reacciones químicas, incluido el cálculo de la temperatura adiabática de llama.
- aplicar balances de entropía a sistemas con reacciones químicas, incluido el cálculo de la entropía generada.
- calcular la exergía química de combustibles hidrocarburos y otras sustancias mediante las Ecs. 13.35, 13.36 y 13.38-13.41, así como la exergía química estándar con las Ecs. 13.44 y 13.45.
- aplicar el análisis exergético incluyendo la exergía química y la evaluación de eficiencias exergéticas.

combustión completa
relación aire-combustible
cantidad teórica de aire
análisis en base seca
entalía de formación
poderes caloríficos
temperatura adiabática de llama
entropía absoluta
célula de combustible
exergía química
exergías químicas estándar

Cuestiones para reflexionar

1. ¿Se conserva la masa en una reacción química esteoquiométrica? ¿Se conserva el número de moles?
2. Si un hidrocarburo se quema con la masa teórica de aire, ¿puede ser incompleta la combustión?

3. Si un hidrocarburo se quema con menos de la masa teórica de aire, ¿puede ser completa la combustión?
4. En el caso del Ejemplo 13.1(b), ¿la mezcla de aire-combustibles es *rica* o *pobre*?
5. ¿Cuál es el dosado relativo en el Ejemplo 13.2?
6. ¿Por qué se considera la combustión de hidrocarburos un aporte al *calentamiento global*?
7. Cuando se aplica el balance de energía a un sistema reactivo, ¿por qué es esencial que las entalpías de cada reactivo y de cada producto se calculen relativas a un valor común?
8. ¿Por qué algunas entalpías de formación de la Tabla A-25 son positivas y otras negativas?
9. Si conoces el poder calorífico superior de un hidrocarburo, C_aH_b, ¿cómo podrías calcular el poder calorífico inferior?
10. ¿Por qué algunas calderas de calefacción de *alta eficiencia* incorporan tubos de drenaje?
11. Para un conbustible dado, ¿cómo variaría la temperatura adiabática de llama si el porcentaje de aire teórico aumenta? ¿Por qué?
12. ¿En qué caso la temperatura adiabática de llama es mayor: para la combustión completa del metano (CH_4) con la cantidad teórica de oxígeno (O_2), o para la combustión completa con la cantidad teórica de aire, en ambos casos todos inicialmente a 298 K y 1 atm?
13. ¿Por qué la combustión es un proceso irreversible de por sí?
14. ¿Qué irreversibilidades están presentes en el motor de combustión interna del Ejemplo 13.4? ¿Y en la cámara de combustión del Ejemplo 13.5?
15. ¿Cuál es la ventaja de utilizar exergías químicas estándar? ¿Alguna desventaja?
16. ¿Cómo podrías definir una eficiencia exergética para la célula de combustible hidrógeno-oxígeno de la Fig. 13.3?
17. ¿Cómo podrías definir una eficiencia exergética para el reactor del Ejemplo 13.5?

Problemas

Ecuaciones con reacciones químicas

13.1 Un recipiente contiene una mezcla de 60% de O_2 y 40% de CO en base másica. Determine el exceso o defecto de oxígeno suficiente en porcentaje, según corresponda.

13.2 Ajuste la reacción química de la combustión completa de propano (C_3H_8) con

(a) La cantidad teórica de aire.
(b) 20% de exceso de aire.
(c) 20% de exceso de aire pero sólo se consume en la reacción el 90% de propano.

13.3 Metano (CH_4) se quema completamente con la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Ajuste la ecuación de la reacción química.

13.4 Una mezcla gaseosa combustible tiene un análisis molar del 70% de CH_4, 20% de CO, 5% de O_2, y 5% de N_2. Determine, si se quema completamente con un 20% de exceso de aire,

(a) La ecuación ajustada de la reacción.
(b) El cociente aire-combustible tanto en base molar como másica.

13.5 Una mezcla combustible de composición molar 94,4% de CH_4, 3,4% de C_2H_6, 0,6% de C_3H_8, 0,5% de C_4H_{10} y 1,1% de N_2 se suministra a un hogar donde se quema completamente con el 120% del aire teórico. Si el flujo molar de combustible es 0,1 kmol/h, determine el flujo molar de aire en kmol/h.

13.6 Una mezcla combustible de composición molar 20% de CH_4, 40% de H_2 y 40% de NH_3 se quema completamente con el 150% del oxígeno teórico. Ajuste la ecuación de la reacción.

13.7 Un carbón de análisis elemental 80% de carbono, 3% de azufre y 17% de ceniza se quema completamente con el 120% del aire teórico. Determine la cantidad de SO_2 producida, en kg por kg de carbón.

13.8 Carbón de análisis elemental 77,54% de C, 4,28% de H, 1,46% de S, 7,72% de O, 1,34% de N y 7,66% de cenizas incombustibles se quema completamente con el 120% del aire teórico. Determine

(a) El ajuste de la reacción.

(b) La cantidad de SO_2 producida, en kg por kg de carbón.

13.9 Etano (C_2H_6) se quema completamente con aire. Si el cociente aire-combustible en base másica es 18, determine:

(a) El porcentaje de exceso o defecto de aire, según convenga.

(b) La temperatura de rocío de los gases de combustión a la presión de 1 atm.

13.10 Determine la cantidad de vapor de agua condensada, en kmol por kmol de combustible, al enfriar a la temperatura T los productos de la reacción del butano (C_4H_{10}) quemado completamente a 1 atm con el 150% del aire teórico. Represente el resultado en una gráfica para T en el intervalo de 20 a 60°C.

13.11 Una mezcla gaseosa combustible con una composición molar del 72% de CH_4, 9% de H_2, 14% de N_2, 3% de CO_2 y 2% de O_2 se quema completamente con aire húmedo para formar productos *gaseosos* a 1 atm. Sólo se forman CO_2, H_2O y N_2. Si la temperatura de rocío de los productos es 60°C, determine la cantidad de vapor de agua presente en el aire de combustión, en kmol por kmol de combustible.

13.12 En una cámara de combustión entra propano (C_3H_8) y se quema completamente con el 140% del aire teórico que entra a 40°C, 1 atm y el 75% de humedad relativa. Ajuste la reacción química y determine la temperatura de rocío de los productos, en °C.

13.13 En una cámara de combustión entra butano (C_4H_{10}) y se quema completamente con el 150% del aire teórico que entra a 25°C, 94,5 kPa y el 75% de humedad relativa. Determine

(a) La ecuación ajustada de la reacción.

(b) La temperatura de rocío de los productos, en °C, a 94,5 kPa.

13.14 En una cámara de combustión entran 2 kg/h de hidrógeno (H_2) que se quema con 120 m^3/h de aire que entra a 30°C y 1 atm. Determine el % de aire teórico utilizado.

13.15 Se quema carbono con el 80% de aire teórico y sólo se forman CO_2, CO y N_2. Determine:

(a) La ecuación ajustada de la reacción.

(b) El cociente aire-combustible en base másica.

(c) El análisis de los productos en base molar.

13.16 Propano (C_3H_8) reacciona con el 80% del aire teórico para formar productos que contienen solamente CO_2, CO, H_2O y N_2. Determine:

(a) La ecuación ajustada de la reacción.

(b) El cociente aire-combustible en base másica.

(c) El análisis de los productos en base molar seca.

13.17 En un motor entra dodecano ($C_{12}H_{26}$) que se quema con aire para dar unos gases de combustión de análisis molar en base seca del 12,1% de CO_2, 3,4% de CO, 0,5% de O_2, 1,5% de H_2 y 82,5% de N_2. Calcule la relación aire-combustible en base molar.

13.18 Los componentes del gas expulsado de un motor de gasolina que utiliza un combustible que se puede representar como C_8H_{17} presentan un análisis molar en base seca del 8,7% de CO_2, 8,9% de CO, 0,3% de O_2, 3,7% de H_2, 0,3% de CH_4 y 78,1% de N_2. Determine el dosado relativo.

13.19 Un gas natural con análisis volumétrico del 97,3% de CH_4, 2,3% de CO_2 y 0,4% de N_2 se quema con aire en un horno, y produce gases de combustión cuya composición molar en base seca es del 9,20% de CO_2, 3,84% de O_2, 0,64% de CO y el resto de N_2. Calcule

(a) El porcentaje de aire teórico.

(b) La temperatura de rocío de los productos de combustión, en °C, a 1 atm.

13.20 Un fuelóleo de análisis elemental 85,7% de C, 14,2% de H y 0,1% de cenizas se quema con aire para dar unos productos de composición molar seca del 12,29% de CO_2, 3,76% de O_2 y 83,95% de N_2. Determine el cociente aire-combustible en base másica.

13.21 Pentano (C_5H_{12}) se quema con aire de manera que una fracción x del carbono se transforma en CO_2 y el resto aparece como CO. No aparece O_2 libre en los gases de la combustión. Represente gráficamente el cociente aire -combustible y el porcentaje de aire teórico para x en el intervalo de 0 a 1.

13.22 Determine el dosado relativo para cada uno de los casos siguientes e indique si los reactivos forman una mezcla pobre o rica:

(a) Problema 13.15

(b) Problema 13.16

13.23 Para cada una de las mezclas siguientes, determine el dosado relativo e indique si la mezcla es pobre o rica:

(a) 1 lbmol de metano (CH_4) y 8 lbmol de aire.

(b) 1 kg de etano (C_2H_6) y 17,2 kg de aire.

13.24 En un motor entra octano (C_8H_{18}) y se quema con aire para dar unos productos de composición molar seca: CO_2, 10,5%; CO, 5,8%; CH_4, 0,9%; H_2, 2,6%; O_2, 0,3%; y N_2, 79,1%. Determine el dosado relativo.

Aplicación del primer principio a sistemas reactivos

13.25 En un reactor que funciona estacionariamente entra acetileno gaseoso (C_2H_2) a 25°C y 1,6 bar y se quema completamente con el 150% del aire teórico que entra en las mismas condiciones. Si los productos salen a 25°C y 1,5 bar, calcule el calor transferido desde el reactor, en kJ por kmol de combustible. Se desprecian los efectos de las energías cinética y potencial.

13.26 En una cámara de combustión que opera en estado estacionario entra etano (C_2H_6) a 77°F y 1 atm y se quema completamente con el 150% del aire teórico, que entra en las mismas condiciones. Si los productos salen a 77°F y 1 atm, determine el calor transferido desde la cámara, en kJ por kmol de combustible. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.

13.27 En un generador de vapor que opera estacionariamente entra gas metano (CH_4) a 25°C y 1 atm. El metano se quema completamente con el 140% del aire teórico, que entra a 127°C y 1 atm. Los productos de la combustión salen a 427°C y 1 atm. En una corriente separada, entra agua como líquido saturado a 8 bar y sale como vapor sobrecalentado a 480°C sin pérdida apreciable de presión. Si el flujo másico de vapor es $3,7 \times 10^5$ kg/h, determine el flujo volumétrico del metano en m^3/h.

13.28 En una cámara de combustión que funciona estacionariamente entra etanol líquido (C_2H_5OH) a 25°C y 1 atm y se quema con aire que entra a 227°C y 1 atm. El flujo másico de combustible es de 25 kg/s y el dosado relativo es 1,2. La transferencia de calor desde la cámara de combustión al entorno se produce a un ritmo de $3,75 \times 10^5$ kJ/s. Los productos de la combustión, compuestos de CO_2, CO, H_2O (g) y N_2, salen a temperatura desconocida. Ignorando los efectos de las energías cinética y potencial, determine:

(a) La temperatura de salida, en K.

(b) El el cociente aire-combustible en base másica.

13.29 Un depósito rígido contiene inicialmente 16,04 lb de CH_4 y 96 lb de O_2 a 77°F y 1 atm. Después de una combustión completa, la presión en el depósito es de 3,352 atm. Determine el calor transferido, en kJ.

13.30 Un depósito rígido contiene inicialmente una mezcla gaseosa a 25°C y 1 atm cuya composición molar es del 25% de etileno (C_2H_4) y 75% de oxígeno. La mezcla se quema completamente y los productos se enfrían a 500 K. Determine el calor intercambiado entre el depósito y su entorno, en kJ por kmol de combustible presente inicialmente y la presión final, en atm.

13.31 La energía necesaria para evaporar el fluido de trabajo que circula por la caldera de una central térmica se proporciona mediante la combustión completa de metano con el 110% del aire teórico. Aire y combustible entran en corrientes separadas a 25°C y 1 atm y los productos de la combustión salen por la chimenea a 150°C y 1 atm. Si el rendimiento térmico de la central es η, represente el flujo másico de combustible necesario, en kg/h por MW de potencia generada en la central, frente al citado rendimiento η, que varía entre el 30 y el 40%. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.

13.32 En la cámara de combustión de una central térmica con ciclo simple de turbina de gas entra octano (C_8H_{18}) líquido, a 25°C y 1 atm, y se quema completamente con el 400% del aire teórico, que entra al compresor a 25°C y 1 atm. Los gases de combustión salen de la turbina a 627°C y 1 atm. Si se estima que el calor cedido por la turbina es el 15% de la potencia neta generada, calcule esta potencia, en kJ por kmol de combustible. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.

13.33 En un motor a reacción entra octano gaseoso (C_8H_{18}) a 25°C y 1 atm y se quema completamente con el 300% del aire teórico, que entra también a 25°C y 1 atm con un flujo volumétrico de 42 m^3/s. Los productos de la combustión salen a 990 K y 1 atm. Si el combustible y el aire entran a velocidades relativamente bajas, calcule el *empuje* producido por los productos a la salida, en kN. Desprecie los efectos de la energía potencial y el calor intercambiado entre el motor y su entorno.

13.34 Determine la entalpía de combustión del butano gaseoso (C_4H_{10}), en kJ por kmol de combustible, a 25°C y 1 atm, considerando que:

(a) El agua está en fase gaseosa en los productos.

(b) El agua está en fase líquida en los productos.

13.35 Determine la entalpía de combustión, en kJ por kmol de mezcla, de un gas natural con una composición molar del 40% de pentano (C_5H_{12}), 35% de metano (CH_4) y 25% de propano (C_3H_8) a 25°C y 1 atm, considerando vapor de agua en los productos.

13.36 Calcule los poderes caloríficos superior e inferior del propano gaseoso a 25°C y 1 atm, en kJ/kg.

13.37 Determine el poder calorífico superior, en kJ por kmol de combustible, a 25°C y 1 atm, del

(a) octano líquido (C_8H_{18});

(b) hidrógeno gaseoso (H_2);

(c) metanol líquido (CH_3OH);

(d) butano gaseoso (C_4H_{10}).

13.38 En un reactor adiabático que opera estacionariamente entra octano líquido (C_8H_{18}) a 25°C y 1 atm y se quema con el 90% del aire teórico que entra en las mismas condiciones. Los productos de la combustión que se forman son CO_2, CO, H_2O y N_2 solamente. Determine la temperatura de los productos a la salida, en K. Compare con los resultados del Ejemplo 13.8 y coméntelos.

13.39 En un reactor adiabático que opera en estado estacionario entra gas propano (C_3H_8) a 25°C y 1 atm y se quema completamente con aire que entra a 25°C y 1 atm. Represente la temperatura adiabática de llama frente al porcentaje de aire teórico si éste varía entre el 100 y el 400%. ¿Por qué varía la temperatura adiabática de llama con el aumento del aire de la combustión?

13.40 En un reactor que opera estacionariamente entra hidrógeno a 77°F y 1 atm y se quema completamente con el x % del aire teórico que entra en las mismas condiciones. Represente gráficamente la temperatura adiabática de llama frente a x para variaciones de éste del 100 al 400%.

13.41 En un reactor adiabático que opera estacionariamente entra metano (CH_4) a 25°C y 1 atm reaccionando con la cantidad estequiométrica de aire, x, que entra a 25°C y 1 atm. Represente gráficamente la temperatura adiabática de llama frente a x para variaciones de éste del 100 al 400%.

13.42 En un reactor aislado térmicamente que opera en estado estacionario entra gas propano (C_3H_8) a 77°F y 1 atm y se quema completamente con aire que entra en las mismas condiciones. Determine el porcentaje de aire teórico utilizado si los productos de la combustión salen a

(a) 1140°F.

(b) 2240°F.

Desprecie las energías cinética y potencial.

13.43 En la cámara de combustión de una central térmica de turbina de gas que opera estacionariamente entra gas metano (CH_4) a 25°C y 1 atm y se quema completamente con aire que entra a 204°C. Debido a limitaciones de los materiales metálicos, la temperatura de los productos de la combustión que van del combustor a la turbina no pueden superar los 1000°C. Represente gráficamente el porcentaje de exceso de aire para temperaturas de los productos entre los 760 y 1000°C. La transferencia de calor desde la turbina al entorno no es apreciable y se pueden ignorar los efectos de las energías cinética y potencial.

13.44 Una mezcla de octano gaseoso (C_8H_{18}) y 200% de aire teórico, inicialmente a 25°C y 1 atm, reacciona completamente en un recipiente rígido y adiabático.

(a) Determine la temperatura, en °C, y la presión, en atm, de los productos de la combustión.

(b) Si los productos de la combustión se enfrían a volumen constante hasta 25°C, determine la presión final, en atm, y la transferencia de calor en kJ por kmol de combustible.

Aplicación del segundo principio a sistemas reactivos

13.45 Monóxido de carbono a 25°C y 1 atm entra en un reactor adiabático que opera estacionariamente y reacciona completamente con la cantidad estequiométrica (teórica) de aire que entra separadamente a 25°C y 1 atm. Los productos de la combustión salen mezclados a 1 atm. Determine la entropía generada en el reactor, en kJ por kmol de CO entrando. Desprecie los efectos de las energías cinética y potencial.

13.46 En un reactor que opera estacionariamente entra metano (CH_4) a 77°F y 1 atm y se quema completamente con aire que entra por separado a 77°F y 1 atm. Los productos de la combustión salen mezclados a 1 atm. Determine la entropía generada en el reactor, en BTU/°R por lb mol de metano que entra, para combustión con

(a) La cantidad estequiométrica de aire.

(b) El 200% del aire teórico.

Desprecie las variaciones en las energías cinética y potencial.

13.47 Monóxido de carbono y vapor de agua reaccionan en un reactor adiabático que opera en estado estacionario, formando hidrógeno y dióxido de carbono. Los productos salen mezclados a 1 atm. Determine la entropía generada en el reactor, en kJ/K por kmol de monóxido de carbono que entra. Desprecie los efectos de las energías cinética y potencial. Considere dos casos:

(a) Los reactivos entran en corrientes separadas, cada uno a 400 K y 1 atm.

(b) Los reactivos entran como una mezcla a 400 K y 1 atm.

Explique por qué son diferentes las respuestas en ambos casos.

13.48 Una mezcla gaseosa de butano (C_4H_{10}) y el 80% de exceso de aire a 25°C y 3 atm entra en un reactor rodeado por una camisa de agua de refrigeración. Se produce la combustión completa y los productos salen mezclados a 1200 K y 3 atm. El agua entra en la camisa como líquido saturado a 1 atm y sale como vapor saturado prácticamente a la misma presión. No hay transferencia de calor apreciable desde la superficie exterior de la camisa al ambiente, y las energías cinética y potencial son despreciables. Calcule:

(a) El flujo másico de agua de refrigeración, en kg por kmol de combustible.

(b) La generación de entropía, en kJ/K por kmol de combustible.

(c) La exergía destruida, en kJ por kmol de combustible, a $T_0 = 25°C$.

13.49 Determine el cambio en la función de Gibbs, en kJ por kmol de carbono, a 25°C y 1 atm para $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, utilizando:

(a) Valores tabulados de la función de Gibbs de formación.

(b) Valores tabulados de la entalpía de formación, conjuntamente con valores tabulados de entropía absoluta.

13.50 Una mezcla gaseosa de etano (C_2H_6) y la cantidad estequiométrica (teórica) de aire a 25°C y 1 atm entra y se quema completamente en un reactor que funciona estacionariamente. Los productos de la combustión salen a 627°C y 1 atm. En un volumen de control que contenga al reactor y la parte de los alrededores necesaria para que la transferencia de calor suceda a la temperatura T_f, determine la exergía destruida, en kJ por kmol de combustible, para T_f en el intervalo de 25 a 600°C. Desprecie las energías cinética y potencial.Tome $T_0 = 25°C$.

13.51 Dos corrientes separadas de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) a 25°C y 1 atm entran en una célula de combustible que opera en estado estacionario, saliendo agua líquida a 25°C y 1 atm. El flujo molar del hidrógeno es 2×10^{-4} kmol/s. Si la célula funciona isotérmicamente a 25°C, calcule el máximo trabajo que puede desarrollar y el flujo de calor que le acompaña, ambos en kW. Las energías cinética y potencial pueden despreciarse.

13.52 Dos corrientes de metano (CH_4) y de oxígeno, ambas a 25°C y 1 atm, entran en una célula de combustible que funciona estacionariamente. Salen dos corrientes separadas de CO_2 y H_2O a 25°C y 1 atm. Si la célula opera isotérmicamente a 25°C y 1 atm, calcule el trabajo máximo que se puede desarrollar, en kJ por kmol de metano. Ignore las energías cinética y potencial.

13.53 Un inventor ha diseñado un dispositivo que, operando en estado estacionario, toma 4 kg/h de agua líquida, a 25°C y 1 atm, y produce corrientes separadas de H_2 y O_2, ambas a 25°C y 1 atm. El inventor afirma que el equipo, que intercambia un flujo de calor con el entorno, exige una potencia eléctrica de funcionamiento de 14,6 kW cuando trabaja isotérmicamente a 25°C. Analice esta afirmación, despreciando las contribuciones de las energías cinética y potencial.

13.54 Por razones medioambientales, se desea separar el SO_2 de los productos de combustión de un carbón que sufre una combustión completa y estequiométrica. Los productos, a 340 K y 1 atm, entran a un dispositivo isotermo del que salen una corriente de SO_2 y otra con los gases restantes, ambas a 340 K y 1 atm. El análisis elemental del carbón es del 88% de C, 6% de H, 4% de O, 1% de N y 1% de S. Hay flujo de calor intercambiado, pero se pueden despreciar las contribuciones de las energías cinética y potencial. Si el carbón se quema a un ritmo de 10 kg/s, calcule

(a) El SO_2 producido, en kg por kg de carbón.

(b) La relación aire-combustible en base másica.

(c) La potencia teórica mínima necesaria para operar el equipo, en kW.

Cálculos con la exergía química

13.55 Determine la exergía química, en kJ/kg, del (a) carbono, (b) hidrógeno (H_2), (c) metano (CH_4), (d) CO, (e) metanol líquido (CH_3OH), (f) N_2, (g) O_2, (h) CO_2 e (i) agua, en relación con el medio ambiente que se indica a continuación, en el cual la fase gaseosa obedece las leyes de los gases ideales

Ambiente $T_0 = 298{,}15$ K (25°C), $p_0 = 1$ atm		
Fase gaseosa:	Componente	y^a (%)
	N_2	75,67
	O_2	20,35
	$H_2O(g)$	3,12
	CO_2	0,03
	Otros	0,83

13.56 La tabla que sigue representa un medio ambiente compuesto por una fase gaseosa y agua líquida. La fase gaseosa se considera una mezcla de gases ideales.

Ambiente $T_0 = 298{,}15$ K (25°C), $p_0 = 1$ atm		
Fase condensada: $H_2O(l)$ a T_0, p_0		
Fase gaseosa:	Componente	y^a (%)
	N_2	75,67
	O_2	20,35
	$H_2O(g)$	3,12
	CO_2	0,03
	Otros	0,83

(a) Demuestre que la exergía química de un hidrocarburo C_aH_b viene dada por

$$\bar{a}^q = \bar{g}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right)\bar{g}_{O_2} - a\bar{g}_{CO_2} - \frac{b}{2}\bar{g}_{H_2O(l)}\Big] + \bar{R}T_0 \ln\left[\frac{(y^a_{O_2})^{a+b/4}}{(y^a_{CO_2})^a}\right]$$

(b) Utilizando el resultado del apartado (a) , repita los apartados (a), (b) y (c) del problema 13.55.

13.57 Indicando todos los pasos importantes, deduzca **(a)** la Ec. 13.38, **(b)** la Ec. 13.39, **(c)** la Ec. 13.40, **(d)** la Ec. 13.41a, **(e)** las Ecs. 13.44a y b.

13.58 Con datos de las tablas A-25 y A-26 y con la Ec. 13.45 determine la exergía química molar estándar, en kJ/kmol, de

(a) Metanol líquido (CH_3OH).

(b) Peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

13.59 La exergía química de los hidrocarburos comunes C_aH_b se puede relacionar con sus poderes caloríficos inferiores respectivos, $\overline{PCI}$, mediante una expresión del tipo

$$\frac{\bar{a}^q}{(\overline{PCI})} = c_1 + c_2(b/a) + c_3/a$$

donde c_1, c_2 y c_3 son constantes. Con el medio ambiente del problema 13.55, calcule las constantes para obtener una expresión válida para varios: **(a)** hidrocarburos gaseosos, **(b)** hidrocarburos líquidos.

13.60 Calcule la exergía de flujo específica del vapor de agua, en kJ/kg, a 200°C y 1 bar . Desprecie las contribuciones de la velocidad y de la gravedad.

(a) Con el medio ambiente del problema 13.55.

(b) Con datos de la Tabla A-26.

13.61 Una mezcla de composición molar del 85% de aire seco y 15% de CO entra en un dispositivo a 125°C, 2,1 atm, y una velocidad de 250 m/s. Si su flujo másico es de 1,0 kg/s, calcule el flujo de entrada de exergía, en kW. Considere como medio ambiente el del problema 13.55. Desprecie los efectos de la gravedad.

(a) Con el medio ambiente del problema 13.55.

(b) Con datos de la Tabla A-26.

Análisis exergético de sistemas que reaccionan y de sistemas psicrométricos

13.62 En un horno que opera estacionariamente entran 0,03 m^3/min de gas propano (C_3H_8) a 25°C y 1 atm, y se quema completamente con el 200% del aire teórico que entra en las mismas condiciones. El horno proporciona calor a 227°C para un proceso industrial y los productos salen a 227°C y 1 atm. Compare la transferencia de exergía mediante calor desde el horno con la exergía destruida en él, ambas en kJ/min. Tome T_0 = 25°C e ignore las energías cinética y potencial.

13.63 La Fig. P13.63 muestra un gasificador de carbón en el que reacciona carbono con vapor de agua. La energía necesaria para la reacción endotérmica la suministra una resistencia eléctrica. El reactor opera estacionariamente sin pérdidas de calor y con contribuciones despreciables de las energías cinética y potencial. Calcule, en kJ por kmol de carbono que entra:

(a) La energía eléctrica necesaria.

(b) La exergía que entra con el carbono.

(c) La exergía que entra con el vapor de agua.

(d) La exergía que sale con los productos gaseosos.

(e) La exergía destruida en el reactor.

Tómese el medio ambiente del problema 13.55.

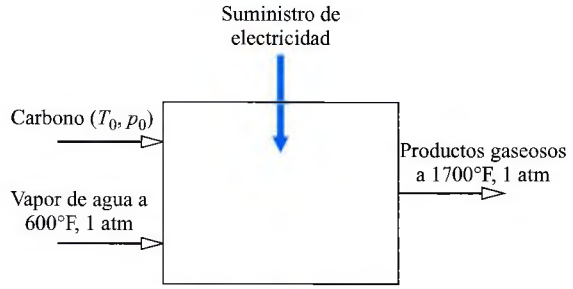


Figura P13.63

13.64 Monóxido de carbono a 25°C y 1 atm entra en un reactor adiabático, que opera en estado estacionario, y reacciona completamente con la cantidad teórica de aire que entra por separado a las mismas temperatura y presión. Los productos salen como una mezcla a 1 atm. Calcule, en kJ por kmol de CO:

(a) La exergía que entra con el CO.

(b) La exergía que sale con los productos.

(c) La exergía destruida.

Defina y calcule, también, una eficiencia exergética para el reactor. Tome el medio ambiente del problema 13.55 e ignore las energías cinética y potencial.

13.65 En un pequeño motor de combustión interna que funciona estacionariamente entran 0,57 kg/h de octano líquido (C_8H_{18}) a 25°C y 1 atm. El octano se quema con aire que entra por separado en las mismas condiciones. Los gases de la combustión salen a 670 K, 1 atm y con una composición molar del 11,4% de CO_2, 2,9% de CO, 1,6% de O_2, y 84,1% de N_2. Si el motor desarrolla una potencia de 1 kW, calcule:

(a) El calor transferido desde el motor, en kW.

(b) La eficiencia exergética del motor.

Utilice el ambiente del problema 13.55 y desprecie los efectos de las energías cinética y potencial.

13.66 Considere el horno de la Fig. P13.66. El combustible, que es metano (CH_4) que entra a 25°C y 1 atm, se quema completamente con el 200% del aire teórico que entra a las mismas temperatura y presión. El horno cede calor a una temperatura media de 60°C y los productos de la combustión salen a 600 K y 1 atm. No hay pérdidas de calor y se pueden ignorar los efectos de las energías cinética y potencial. Calcule, en kJ por kmol de combustible:

(a) La exergía que entra con el combustible.

(b) La exergía que sale con los productos.

(c) La exergía destruida.

Calcule, también, la eficiencia exergética del horno. Considere el medio ambiente del problema 13.55.

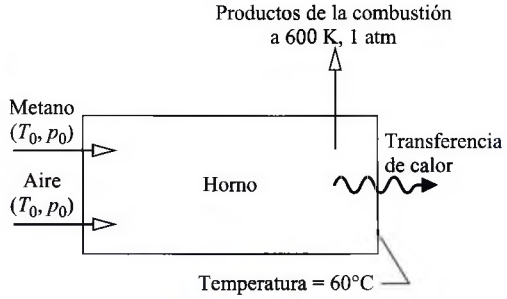


Figura P13.66

13.67 En la cámara de combustión de la caldera de una central térmica se quema un carbón con un análisis elemental del 49,8% de C, 3,5% de H, 6,8% de O, 6,4% de S, 14,1% de humedad y 19,4% de cenizas. El poder calorífico superior del carbón se mide y vale 21 220 kJ/kg y el inferior en base seca vale 20 450 kJ/kg. La expresión siguiente se puede utilizar para estimar la exergía química del carbón, en kJ/kg:

$$a^q = (\text{PCI})_s\left(1{,}0438 + 0{,}0013\,\frac{h}{c} + 0{,}183\,\frac{o}{c} + 0{,}0549\,\frac{n}{c}\right) + 6740s$$

donde h/c, o/c y n/c designan, respectivamente, los cocientes de masa del hidrógeno y el carbono, del oxígeno y el carbono y del nitrógeno y el carbono, y s es la fracción másica del azufre en el combustible.[1] El ambiente es el del problema 13.56, ampliado adecuadamente para tener en cuenta la presencia del azufre en el carbón.

[1] Moran, *Availability Analysis* , pp. 192-193

(a) Utilizando la expresión anterior, calcule la exergía química del carbón, en kJ/kg.

(b) Compare el resultado del apartado (a) con los valores que resultarán al aproximar la exergía química por cada uno de los valores medidos de los poderes caloríficos.

(c) ¿Qué datos se necesitarían para determinar la exergía química de este combustible utilizando el procedimiento de la Sec. 13.6? Discútalo.

13.68 Para aplicaciones psicrométricas como las consideradas en el Cap. 12, el ambiente se puede modelar como una mezcla de gases ideales formada por vapor de agua y aire seco a temperatura T_0 y presión p_0. La composición del ambiente se define por las fracciones molares del aire seco y del vapor de agua, y_a^a e y_v^a respectivamente. Demuestre que, respecto a este ambiente la exergía de flujo de una corriente de aire húmedo a temperatura T, presión p y fracciones molares y_a e y_v, se puede expresar en base molar como

$$\bar{a}_f = T_0\left\{(y_a\bar{c}_{pa} + y_v\bar{c}_{pv})\left[\left(\frac{T}{T_0}\right) - 1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right] + \bar{R}\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)\right\} + \bar{R}T_0\left[y_a\ln\left(\frac{y_a}{y_a^a}\right) + y_v\ln\left(\frac{y_v}{y_v^a}\right)\right]$$

donde $\bar{c}_{pa}$ y $\bar{c}_{pv}$ designan los calores específicos molares del aire seco y del vapor de agua, respectivamente. Desprecie las contribuciones de la velocidad y de la gravedad.

13.69 Utilizando los resultados del problema 13.68, determine la exergía de flujo específica, en kJ/kg, para cada uno de los casos siguientes, respecto de un ambiente consistente en aire húmedo a 20°C, 1 atm y $\phi = 100\%$.

(a) Aire húmedo a 20°C, 1 atm, $\phi = 100\%$.

(b) Aire húmedo a 20°C, 1 atm, $\phi = 50\%$.

(c) Aire seco a 20°C y 1 atm.

Problemas de diseño y de final abierto

13.1D El término *lluvia ácida* se usa frecuentemente hoy en día. Defina qué se quiere expresar con dicho término. Discuta el origen y las consecuencias de la lluvia ácida. Discuta las opciones para su control.

13.2D Para una ciudad de al menos 100 000 habitantes, estime la producción anual de CO_2, en kg, debida a cada una de las siguientes fuentes: transporte, centrales termoeléctricas y calefacción. Suministre cálculos que apoyen las estimaciones. ¿Por qué es importante la cantidad de CO_2 en la atmósfera? Discútalo.

13.3D En centrales térmicas de vapor, la energía evacuada con el agua de refrigeración del condensador es habitualmente varias veces superior a la energía perdida por la chimenea. Sin embargo, se hacen mayores esfuerzos en reducir las pérdidas por la chimenea que las del condensador. Discuta esto, dando como muestra cálculos que usen datos reales de una central térmica próxima a su ciudad.

13.4D Con una cantidad demasiado grande de exceso de aire se pierde mucha energía en la salida de los productos de combustión por la chimenea, y con demasiado combustible pueden salir monóxido de carbono y otros combustibles.

Para controlar el exceso de aire, se han desarrollado analizadores de gases de combustión gobernados por microprocesador. Indique un equipo fijo disponible comercialmente para medir la cantidad de oxígeno y de monóxido de carbono en los humos de una caldera que use gas natural, con temperaturas de hasta 650°C. Considere su facilidad de manejo, calibración y costo.

13.5D La Fig. P13.5D muestra un generador de vapor con quemador de gas natural integrado con un *condensador de contacto directo* que produce agua caliente para aplicaciones como calefacción, calentamiento de agua y precalentamiento del aire de combustión. Para una operación anual de 7200 h, estime los ahorros anuales de combustible, en euros, al integrar estas funciones. ¿Qué otras consideraciones de costos se harían para decidir la instalación de tal condensador? Discútalo.

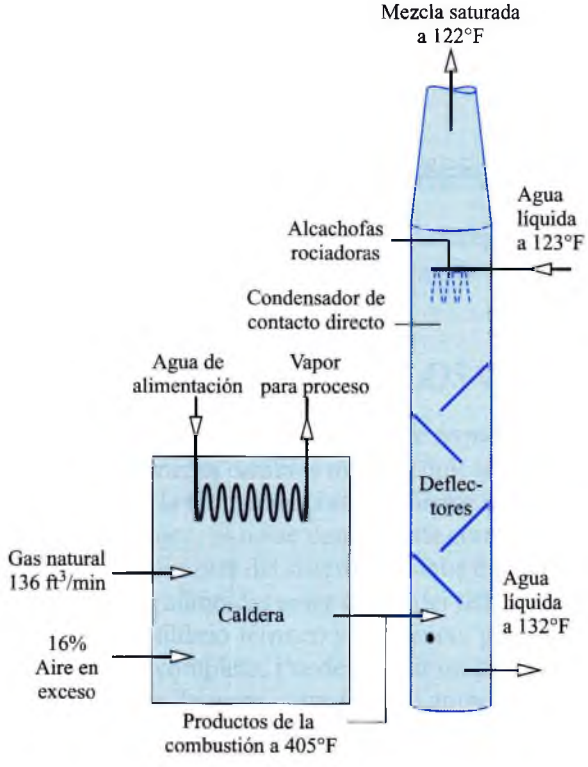


Figura P13.5D

13.6D Una fábrica necesita 3750 kW de potencia eléctrica y un flujo másico de 2,2 kg/s de vapor de agua de alto título a 107°C. Se consideran dos opciones.

1ª Opción: Una única caldera genera vapor a 2,0 MPa y 320°C suministrándolo a una turbina que evacúa a un condensador a 0,007 MPa. El vapor requerido se extrae de la turbina a 107°C, devolviéndolo como líquido a la caldera después de usarlo.

2ª Opción: Una caldera produce vapor a 2,0 MPa y 320°C, suministrando a una turbina que evacúa a un condensador a 0,007 MPa. Una caldera distinta genera el vapor de proceso a 107°C, que se devuelve como líquido a la caldera después de su uso.

Las calderas usan gas natural y un 20% de exceso de aire. Para una operación anual de 7200 h, evalúe ambas opciones, estimando y comparando los gastos de combustible.

13.7D Utilizando datos obtenidos de compañías eléctricas, estime el costo unitario de la exergía que entra en la central térmica con el combustible, en euros por kW·h. Compárelo con el precio de venta de la electricidad. ¿Qué factores influyen en la diferencia entre estos valores? Presente sus resultados en forma de memoria.

13.8D Elabore procedimientos para estimar la exergía química de los carbones que contienen azufre en función del *poder calorífico, exergías químicas estándar*,[2] y del *análisis elemental* del carbón.[3] Prepare una tabla con datos de varios tipos comunes de carbones.

13.9D Muchos observadores han expresado su preocupación por las emisiones de CO_2 a la atmósfera procedentes de la combustión de combustibles fósiles debido a que contribuyen al *calentamiento global*. Escriba un artículo revisando la evidencia científica sobre dicha contribución. Compare y contraste esta evidencia con datos comparables sobre la combustión de combustibles de biomasa obtenidos a partir de plantas.

13.10D Adaptando los procedimientos desarrollados en la segunda parte de este capítulo, obtenga expresiones para estimar la exergía química para cada uno de los tipos de carbón en términos de análisis final de carbón y datos termodinámicos existentes.

---

[2] Véase, por ejemplo, J. Szargut, D. R. Morris y F. R. Steward: *Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes,* Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1988, pp. 101-110.

[3] Véase, por ejemplo, M. L. Gorbaty, J. W. Larsen y I. Wender, *Coal Science,* Vol. 1, Academic Press, New York, 1982, p. 52.

EQUILIBRIO QUÍMICO Y DE FASES

14

Introducción

El ***objetivo*** de este capítulo es considerar el concepto de equilibrio en mayor profundidad que la empleada hasta aquí. En la primera parte del capítulo desarrollamos los conceptos básicos que se utilizan para estudiar el equilibrio químico y de fases. En la segunda parte del capítulo el estudio de los sistemas reactivos iniciado en el Cap. 13 se continúa con una discusión del equilibrio *químico* en una sola fase. Se pone un énfasis especial en el caso de las mezclas reactivas de gases ideales. La tercera parte del capítulo trata del equilibrio *de fases*. Se considera el equilibrio de sistemas multicomponentes, multifásicos y no reactivos y se introduce la *regla de las fases*.

objetivo del capítulo

CONSIDERACIONES PRELIMINARES SOBRE EL EQUILIBRIO

En esta parte del capítulo se desarrollan conceptos útiles para el estudio del equilibrio químico y de fases. Entre ellos están los criterios de equilibrio y el concepto de potencial químico.

14.1 INTRODUCCIÓN DE LOS CRITERIOS DE EQUILIBRIO

Se dice que un sistema está en ***equilibrio termodinámico*** si, cuando está aislado de su entorno, no experimenta cambios macroscópicos observables. Una exigencia importante del equilibrio es que la temperatura sea uniforme en todo el sistema o en las partes del sistema en contacto térmico. Si no se cumple esta condición, habrá transferencia de calor espontánea de una zona a otra del sistema, aunque éste se encuentre aislado. Tampoco debe haber fuerzas desequilibradas entre partes del sistema. Estas condiciones aseguran que el sistema esté en equilibrio térmico y mecánico, pero todavía existe la posibilidad de que no exista equilibrio completo. Puede ocurrir un proceso que implique una reacción química, una transferencia de masa entre fases, o ambos. El objeto de esta sección es elaborar criterios prácticos para decidir si un sistema en un estado determinado está en equilibrio. Estos criterios se desarrollan utilizando el principio de conservación de la energía y el segundo principio de la Termodinámica.

equilibrio termodinámico

Consideremos los estados de un sistema simple y compresible de masa fija en el cual la temperatura y la presión son uniformes en su seno. En ausencia de movimiento global del sistema e ignorando la influencia de la gravedad, el balance de energía en forma diferencial (Ec. 2.36) es

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Si el único modo posible de trabajo es debido a la variación de volumen y la presión es uniforme con la posición en todo el sistema, $\delta W = p\,dV$. Utilizando esta igualdad y despejando δQ resulta

$$\delta Q = dU + p\,dV$$

Puesto que la temperatura es uniforme con la posición en todo el sistema, el balance de entropía en forma diferencial es

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta\sigma$$

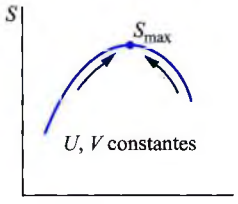
Eliminando δQ en las dos últimas ecuaciones,

$$T\,dS - dU - p\,dV = T\,\delta\sigma \tag{14.1}$$

La entropía se produce en todos los procesos y se conserva sólo en ausencia de irreversibilidades. Por tanto, la Ec. 14.1 proporciona una limitación en la dirección de los procesos. Los únicos procesos permitidos son aquellos en los que

$$T\,dS - dU - p\,dV \geq 0 \tag{14.2}$$

La Ec. 4.2 puede utilizarse para estudiar el equilibrio existente en determinadas condiciones. ***Por ejemplo...*** un proceso que tenga lugar en un recipiente aislado y de volumen constante, donde $dU = 0$ y $dV = 0$, debe ser tal que



$$dS\big]_{U,V} \geq 0 \tag{14.3}$$

La Ec. 14.3 indica que los cambios de estado en un sistema cerrado de energía interna y volumen constantes sólo pueden suceder en la dirección de *entropía creciente*. Esta expresión implica también que la entropía se acerca a un *máximo* a medida que el sistema se aproxima al estado de equilibrio. Este es un caso particular del principio de aumento de entropía introducido en la Sec. 6.5.5. ▲

función de Gibbs

Un caso importante para el estudio de los equilibrios químico y de fases es aquél en el que la temperatura y la presión permanecen constantes. En este caso, es conveniente el empleo de la ***función de Gibbs*** en su forma extensiva

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

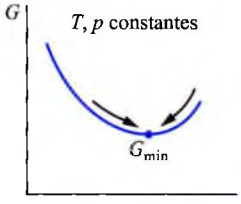
Diferenciando,

$$dG = dU + p\,dV + V\,dp - T\,dS - S\,dT$$

y reagrupando,

$$dG - V\,dp + S\,dT = -(T\,dS - dU - p\,dV)$$

Excepto por el signo menos, el segundo miembro de esta ecuación es la Ec. 14.2. En consecuencia, la Ec. 14.2 se puede escribir como



$$dG - V\,dp + S\,dT \leq 0 \tag{14.4}$$

donde la desigualdad tiene sentido opuesto debido al signo menos indicado arriba.

De la Ec. 14.4 se puede concluir que cualquier proceso que tenga lugar a presión y temperatura constantes ($dT = 0$, $dp = 0$) debe ser tal que

$$dG\big]_{T,p} \leq 0 \tag{14.5}$$

La desigualdad indica que la función de Gibbs de un sistema a T y p constantes *disminuye* durante un proceso irreversible. Cada etapa, en un proceso así, conduce a una disminución de la función de Gibbs del sistema y le lleva más cerca del equilibrio. Para este caso, el estado de equilibrio es el que tiene el valor *mínimo* de la función de Gibbs. Por tanto, cuando

$$dG]_{T,p} = 0 \tag{14.6}$$

se alcanza el equilibrio. En lo que sigue nos referiremos a la Ec. 14.6 como ***el criterio de equilibrio.*** *criterio de quilibrio*

La Ec. 14.6 establece una relación entre las propiedades de un sistema cuando se encuentra en un estado de equilibrio. Sin embargo, la manera mediante la cual se alcanza el equilibrio no importa, ya que una vez alcanzado el estado de equilibrio, un sistema existe en unos valores particulares de T y p y no tienen lugar cambios posteriores. Por tanto, al aplicar la Ec. 14.6 se puede especificar la temperatura T y la presión p, pero es innecesario exigir adicionalmente que el sistema alcance realmente el equilibrio a T y p constantes.

14.1.1 POTENCIAL QUÍMICO Y EQUILIBRIO QUÍMICO

En la discusión presente, la función de Gibbs se considera un prerrequisito para la aplicación del criterio $dG]_{T,p} = 0$, introducido anteriormente. Empecemos por hacer notar que cualquier propiedad *extensiva* de un sistema monofásico y de un único componente es una función de dos propiedades intensivas independientes y, además, del tamaño del sistema. Eligiendo la temperatura y la presión como las propiedades independientes y el número n de moles como la medida del tamaño, la función de Gibbs se puede expresar en la forma $G = G(T, p, n)$. Para un ***sistema multicomponente*** con una única fase, G se puede considerar función de la temperatura, la presión y el número de moles de cada componente presente, es decir: $G = G(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_j)$. *sistema multicomponente*

Si cada número de moles se multiplica por α, el tamaño del sistema cambia en el mismo factor y de la misma forma lo hace el valor de todas las propiedades extensivas. Así, para la función de Gibbs se puede escribir

$$\alpha G(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_j) = G(T, p, \alpha n_1, \alpha n_2, \ldots, \alpha n_j)$$

Diferenciando respecto a α manteniendo fijos la temperatura, la presión y el número de moles y utilizando la regla de la cadena en el segundo miembro da

$$G = \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + \cdots + \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_j)} n_j$$

Esta ecuación es válida para cualquier valor de α. En particular, para $\alpha = 1$. Haciendo $\alpha = 1$, resulta la siguiente ecuación:

$$G = \sum_{i=1}^{j} n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_l} \tag{14.7}$$

donde el subíndice n_l denota que todos los n excepto n_i se mantienen fijos durante la diferenciación.

Las derivadas parciales que aparecen en la Ec. 14.7 tienen tal importancia para nuestro estudio del equilibrio químico y de fases que reciben un nombre y un símbolo especial. El ***potencial químico*** del componente i, simbolizado por μ_i, se define como

potencial químico

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_l} \tag{14.8}$$

El potencial químico es una *propiedad intensiva*. Con la Ec. 14.8, la Ec. 14.7 se transforma en

$$G = \sum_{i=1}^{j} n_i \mu_i \tag{14.9}$$

El criterio de equilibrio dado por la Ec. 14.6 se puede escribir en términos de los potenciales químicos, proporcionando así una expresión de gran importancia para las discusiones subsiguientes sobre el equilibrio. Si se calcula la diferencial de $G = G(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_j)$ con la temperatura y la presión fijas, resulta

$$dG]_{T,p} = \sum_{i=1}^{j} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_l} dn_i$$

Las derivadas parciales son, precisamente, los potenciales químicos de la Ec. 14.8, de modo que

$$dG]_{T,p} = \sum_{i=1}^{j} \mu_i \, dn_i \tag{14.10}$$

Con la Ec. 14.10, el criterio de equilibrio $dG]_{T,p} = 0$ se puede poner en la forma

$$\sum_{i=1}^{j} \mu_i \, dn_i = 0 \tag{14.11}$$

Al igual que la Ec. 14.6, de la que se obtuvo, esta ecuación proporciona una relación entre las propiedades de un sistema cuando éste se encuentra en un estado de equilibrio a la temperatura T y la presión p. Como la Ec. 14.6, esta ecuación se aplica a un estado particular y la manera en que éste se alcanza es irrelevante.

14.1.2 CÁLCULO DE LOS POTENCIALES QUÍMICOS

En esta sección se definen los medios para calcular los potenciales químicos en los dos casos introducidos en esta sección: una sustancia pura con una única fase y una mezcla de gases ideales.

Sustancia pura con una única fase. Un caso elemental considerado posteriormente en este capítulo es el del equilibrio entre dos fases de una sustancia pura. Para una fase única de una sustancia pura, la Ec. 14.9 se reduce a

$$G = n\mu$$

o

$$\mu = \frac{G}{n} = \bar{g} \tag{14.12}$$

Es decir, el potencial químico de Gibbs por mol.

Mezcla de gases ideales. Otro caso de importancia en el estudio del equilibrio químico es el de una mezcla de gases ideales. La entalpía y la entropía de una mezcla de gases ideales vienen dadas por

$$H = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{h}_i(T) \qquad \text{y} \qquad S = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{s}_i(T, p_i)$$

donde $p_i = y_i p$ es la presión parcial del componente i. Consecuentemente, la función de Gibbs toma la forma

$$\begin{aligned} G = H - TS &= \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{h}_i(T) - T\sum_{i=1}^{j} n_i \bar{s}_i(T, p_i) \\ &= \sum_{i=1}^{j} n_i [\bar{h}_i(T) - T\bar{s}_i(T, p_i)] \qquad \text{(gas ideal)} \end{aligned} \tag{14.13}$$

Introduciendo la función molar de Gibbs del componente i,

$$\bar{g}_i(T, p_i) = \bar{h}_i(T) - T\bar{s}_i(T, p_i) \qquad \text{(gas ideal)} \tag{14.14}$$

La Ec. 14.13 se puede expresar como

$$G = \sum_{i=1}^{j} n_i \bar{g}_i(T, p_i) \qquad \text{(gas ideal)} \tag{14.15}$$

Comparando las Ecs. 14.15 y 14.9 resulta

$$\mu_i = \bar{g}_i(T, p_i) \qquad \text{(gas ideal)} \tag{14.16}$$

Es decir, el potencial químico del componente i en una mezcla de gases ideales es igual a su función de Gibbs por mol de i, calculada a la temperatura de la mezcla y a la presión parcial de i en la mezcla. La Ec. 14.16 se puede obtener formalmente tomando la derivada parcial de la Ec. 14.15 con respecto a n_i, manteniendo constantes la temperatura, la presión y el resto de los n, y aplicando posteriormente la definición de potencial químico, Ec. 14.8.

El potencial químico del componente i en una mezcla de gases ideales se puede expresar en una forma alternativa algo más conveniente para aplicaciones subsiguientes. Utilizando la Ec. 13.23, la Ec. 14.14 se transforma en

$$\begin{aligned}\mu_i &= \bar{h}_i(T) - T\bar{s}_i(T, p_i) \\ &= \bar{h}_i(T) - T\left(\bar{s}_i^\circ(T) - \bar{R}\ln\frac{y_i p}{p_{\text{ref}}}\right) \\ &= \left(\bar{h}_i(T) - T\bar{s}_i^\circ(T) + \bar{R}T\ln\frac{y_i p}{p_{\text{ref}}}\right)\end{aligned}$$

donde p_{ref} es 1 atm e y_i es la fracción molar del componente i en una mezcla a temperatura T y presión p. La última ecuación se puede escribir de modo más compacto como

$$\mu_i = \bar{g}_i^\circ + \bar{R}T\ln\frac{y_i p}{p_{\text{ref}}} \qquad \text{(gas ideal)} \tag{14.17}$$

donde $\bar{g}_i^\circ$ es la función de Gibbs molar del componente i evaluada a la temperatura T y a la presión de 1 atm. En la Sec. 11.9 se suministran detalles adicionales relativos al concepto de potencial químico. La Ec. 14.17 es la misma que la Ec. 11.144 desarrollada allí.

EQUILIBRIO QUÍMICO

En esta parte del capítulo el criterio del equilibrio $dG]_{T,p} = 0$ introducido en la Sec. 14.1 se utiliza para estudiar el equilibrio de las mezclas reactivas. El objetivo es establecer la composición presente en el equilibrio, para una temperatura y una presión dadas. Un parámetro importante para determinar la composición de equilibrio es la *constante de equilibrio*, que se introduce y se ilustra su uso mediante varios ejemplos resueltos. La discusión sólo está relacionada con los estados de equilibrio de los sistemas reactivos y no se puede obtener información acerca de las *velocidades de reacción*. La formación rápida o lenta del equilibrio en una mezcla sólo se puede determinar si se considera la *cinética química* de la reacción, un tema no tratado en este texto.

14.2 ECUACIÓN DEL EQUILIBRIO DE REACCIÓN

En el Cap. 13 los principios de conservación de la masa y la energía se aplicaron a los sistemas reactivos suponiendo que las reacciones pueden suceder tal y como se escriben. Sin embargo, el desarrollo alcanzado por una reacción química está limitado por muchos factores. En general, la composición de los productos formados realmente a partir de un determinado conjunto de reactivos, y las cantidades relativas de los productos, sólo se pueden determinar experimentalmente. Sin embargo, el conocimiento de la composición que se presentaría si una reacción alcanzara el equilibrio es, a menudo, útil. *La ecuación del equilibrio de reacción* introducida en esta sección proporciona la base para determinar la composición del equilibrio de una mezcla reactiva.

Caso introductorio. Considérese un sistema cerrado que consiste inicialmente en una mezcla gaseosa de hidrógeno y oxígeno. En este caso pueden tener lugar varias reacciones, entre ellas

$$1H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftarrows 1H_2O \tag{14.18}$$

$$1H_2 \rightleftarrows 2H \tag{14.19}$$

$$1O_2 \rightleftarrows 2O \tag{14.20}$$

Consideremos, a efectos de ilustración, sólo la primera de las tres reacciones escritas arriba, en la cual el hidrógeno se combina con el oxígeno para formar agua. En el equilibrio, el sistema estará formado, en general, por tres componentes: H_2, O_2 y H_2O, ya que no todo el hidrógeno y el oxígeno presentes inicialmente reaccionará necesariamente. Las *variaciones* en las cantidades de estos componentes, durante cada etapa diferencial de la reacción que conduce a la formación de una mezcla de equilibrio, están gobernadas por la Ec. 14.18. Es decir,

$$dn_{H_2} = -dn_{H_2O}, \qquad dn_{O_2} = -\tfrac{1}{2}\,dn_{H_2O} \tag{14.21a}$$

donde dn designa una variación diferencial en el componente respectivo. El signo menos indica que las cantidades de hidrógeno y oxígeno disminuyen cuando la reacción progresa hacia la derecha. Las Ecs. 14.21a se pueden expresar alternativamente como

$$\frac{-dn_{H_2}}{1} = \frac{-dn_{O_2}}{1/2} = \frac{dn_{H_2O}}{1} \tag{14.21b}$$

para destacar que los incrementos y decrementos de los componentes son proporcionales a los coeficientes estequiométricos de la Ec. 14.18.

El equilibrio es una condición de *balance*. En consecuencia, según señalan las direcciones de las flechas en la Ec. 14.18, cuando el sistema está en equilibrio la tendencia del hidrógeno y del oxígeno a formar agua queda justamente compensada por la tendencia del agua a disociarse en oxígeno e hidrógeno. El criterio de equilibrio $dG]_{T,p} = 0$ se puede utilizar para determinar la composición en un estado de equilibrio cuya temperatura es T y cuya presión es p. Esto exige calcular la diferencial $dG]_{T,p}$ en función de las propiedades del sistema.

Para el caso actual, la Ec. 14.10 que nos da la variación de la función de Gibbs de la mezcla, entre dos estados a la misma temperatura y presión pero cuyas composiciones difieren infinitesimalmente, toma la forma siguiente:

$$dG]_{T,p} = \mu_{H_2}\,dn_{H_2} + \mu_{O_2}\,dn_{O_2} + \mu_{H_2O}\,dn_{H_2O} \tag{14.22}$$

Las variaciones en el número de moles están relacionadas por las Ecs. 14.21. Por tanto

$$dG]_{T,p} = \left(-1\mu_{H_2} - \tfrac{1}{2}\mu_{O_2} + 1\mu_{H_2O}\right) dn_{H_2O}$$

En el equilibrio $dG]_{T,p} = 0$, de manera que el término entre paréntesis se anula. O sea,

$$-1\mu_{H_2} - \tfrac{1}{2}\mu_{O_2} + 1\mu_{H_2O} = 0$$

Expresado de manera que recuerde a la Ec. 14.18, se transforma en

$$1\mu_{H_2} + \frac{1}{2}\mu_{O_2} = 1\mu_{H_2O} \tag{14.23}$$

La Ec. 14.23 es la *ecuación del equilibrio de reacción* para el caso considerado. Los potenciales químicos son funciones de la temperatura, la presión y la composición. Así, la composición presente en el equilibrio, para una temperatura y presión concretas, se puede determinar, en principio, resolviendo esta ecuación. El procedimiento de solución se describe en la siguiente sección.

Caso general. El desarrollo anterior se puede repetir para reacciones con cualquier número de componentes. Considérese un sistema cerrado que contenga *cinco* componentes, A, B, C, D y E, a temperatura y presión dadas, sometido a una reacción química de la forma

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftarrows \nu_C C + \nu_D D \tag{14.24}$$

donde las ν son los coeficientes estequiométricos. El componente E se supone que es inerte y por ello no aparece en la ecuación de la reacción. Como veremos, el componente E influye en la composición de equilibrio aunque no participe en la reacción química. La forma de la Ec. 14.24 indica que en el equilibrio la tendencia de A y B a formar C y D se equilibra exactamente con la tendencia de C y D a formar A y B.

Los coeficientes estequiométricos ν_A, ν_B, ν_C y ν_D no se corresponden con el respectivo número de moles de los componentes presentes. Las cantidades de estos componentes se designan como n_A, n_B, n_C, n_D y n_E. Sin embargo, los cambios en dichas cantidades guardan una relación definida por los valores de los coeficientes estequiométricos. Es decir,

$$\frac{-dn_A}{\nu_A} = \frac{-dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} \tag{14.25a}$$

donde el signo menos indica que las especies A y B se consumen al producirse las especies C y D. Al ser E inerte, su cantidad permanece constante, de manera que $dn_E = 0$.

Introduciendo un factor de proporcionalidad $d\varepsilon$, las Ecs. 14.25a se transforman en

$$\frac{-dn_A}{\nu_A} = \frac{-dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = d\varepsilon$$

de las que se pueden obtener las expresiones siguientes:

$$\begin{aligned} dn_A &= -\nu_A\, d\varepsilon, & dn_B &= -\nu_B\, d\varepsilon \\ dn_C &= \nu_C\, d\varepsilon, & dn_D &= \nu_D\, d\varepsilon \end{aligned} \tag{14.25b}$$

extensión de la reacción

El parámetro ε se denomina, a veces, grado o ***extensión de la reacción.***

Para el sistema considerado, la Ec. 14.10 toma la forma

$$dG]_{T,p} = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B + \mu_C\, dn_C + \mu_D\, dn_D + \mu_E\, dn_E$$

Utilizando las Ecs. 14.25b y considerando que $dn_E = 0$, resulta

$$dG]_{T,p} = (-\nu_A\mu_A - \nu_B\mu_B + \nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D)d\varepsilon$$

En el equilibrio, $dG]_{T,p} = 0$, de manera que el término entre paréntesis vale cero. Es decir,

$$-\nu_A\mu_A - \nu_B\mu_B + \nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D = 0$$

o bien, escrito de forma que recuerde a la Ec. 14.24,

$$\nu_A\mu_A + \nu_B\mu_B = \nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D \tag{14.26}$$

ecuación del equilibrio de reacción

En este caso, la Ec. 14.26 es la ***ecuación del equilibrio de reacción.*** En principio, la composición presente en el equilibrio para una temperatura y presión determinadas se puede obtener resolviendo esta ecuación. El procedimiento de resolución se simplifica mediante el concepto de *constante de equilibrio*, que se introduce en la sección siguiente.

14.3 CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN DE EQUILIBRIO

El objeto de esta sección es demostrar cómo se puede determinar la composición de equilibrio en un sistema que se encuentra a una temperatura y presión especificadas resolviendo la ecuación del equilibrio de reacción. En ello juega un papel importante la *constante de equilibrio.*

14.3.1 CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA MEZCLAS DE GASES IDEALES

El primer paso para determinar la composición de equilibrio, al resolver la ecuación del equilibrio de reacción, Ec. 14.26, es introducir las expresiones de los potenciales químicos en función de la temperatura, la presión y la composición. Para una mezcla de gases ideales se puede utilizar la Ec. 14.17 para este objetivo. Cuando se introduce esta expresión para cada componente A, B, C y D, la Ec. 14.26 se convierte en

$$\nu_A\left(\bar{g}_A^\circ + \bar{R}T\ln\frac{y_Ap}{p_{ref}}\right) + \nu_B\left(\bar{g}_B^\circ + \bar{R}T\ln\frac{y_Bp}{p_{ref}}\right) = \nu_C\left(\bar{g}_C^\circ + \bar{R}T\ln\frac{y_Cp}{p_{ref}}\right) + \nu_D\left(\bar{g}_D^\circ + \bar{R}T\ln\frac{y_Dp}{p_{ref}}\right) \tag{14.27}$$

donde $\bar{g}_i^\circ$ es la función de Gibbs por mol del componente i evaluada a la temperatura T y la presión $p_{ref} = 1$ atm. La Ec. 14.27 es la relación básica con la que trabajar para obtener la composición del equilibrio químico en una mezcla de gases ideales. Sin embargo, los cálculos posteriores se facilitan si se escribe en la forma alternativa que se recoge a continuación.

Reagrupando los términos semejantes y reorganizando la ecuación

$$\nu_C\bar{g}_C^\circ + \nu_D\bar{g}_D^\circ - \nu_A\bar{g}_A^\circ - \nu_B\bar{g}_B^\circ = -\bar{R}T\left(\nu_C\ln\frac{y_Cp}{p_{ref}} + \nu_D\ln\frac{y_Dp}{p_{ref}} - \nu_A\ln\frac{y_Ap}{p_{ref}} - \nu_B\ln\frac{y_Bp}{p_{ref}}\right) \tag{14.28}$$

El primer miembro de la Ec. 14.28 se puede expresar en forma concisa como $\Delta G°$. Es decir,

$$\Delta G° = \nu_C \bar{g}°_C + \nu_D \bar{g}°_D - \nu_A \bar{g}°_A - \nu_B \bar{g}°_B \tag{14.29a}$$

que es la variación de la función de Gibbs de la reacción dada por la Ec. 14.24 si cada reactivo estuviera separado a la temperatura T y a la presión de 1 atm. Esta expresión se puede escribir alternativamente en términos de las entalpías y entropías específicas como

$$\begin{aligned}\Delta G° &= \nu_C(\bar{h}_C - T\bar{s}°_C) + \nu_D(\bar{h}_D - T\bar{s}°_D) - \nu_A(\bar{h}_A - T\bar{s}°_A) - \nu_B(\bar{h}_B - T\bar{s}°_B) \\ &= (\nu_C \bar{h}_C + \nu_D \bar{h}_D - \nu_A \bar{h}_A - \nu_B \bar{h}_B) - T(\nu_C \bar{s}°_C + \nu_D \bar{s}°_D - \nu_A \bar{s}°_A - \nu_B \bar{s}°_B)\end{aligned} \tag{14.29b}$$

Puesto que la entalpía de un gas ideal sólo depende de la temperatura, los valores de $\bar{h}$ de la Ec. 14.29b se calculan a la temperatura T. Según indica el superíndice °, cada una de las entropías se evalúa a la temperatura T y a la presión de 1 atm.

Llevando la Ec. 14.29a a la Ec. 14.28, y combinando en una única expresión los términos que contienen logaritmos, resulta

$$-\frac{\Delta G°}{\bar{R}T} = \ln\left[\frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}}\left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B}\right] \tag{14.30}$$

La Ec. 14.30 es, simplemente, la forma que toma la ecuación del equilibrio de reacción, Ec. 14.26, para una mezcla de gases ideales sujeta a la Ec. 14.24. Como se muestra en los ejemplos sucesivos, se pueden escribir expresiones semejantes para otras reacciones.

La Ec. 14.30 se puede expresar en forma especialmente concisa como

$$-\frac{\Delta G°}{\bar{R}T} = \ln K(T) \tag{14.31}$$

constante de equilibrio

donde K es la ***constante de equilibrio*** definida por

$$K(T) = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}}\left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \tag{14.32}$$

Dados los valores de los coeficientes estequiométricos ν_A, ν_B, ν_C y ν_D y la temperatura T, el primer miembro de la Ec. 14.31 se puede calcular utilizando cualquiera de las dos Ecs. 14.29 conjuntamente con los datos adecuados de propiedades. La ecuación se puede resolver entonces para obtener el valor de la constante de equilibrio K. En consecuencia, para reacciones seleccionadas, K puede evaluarse y tabularse frente a la temperatura. Sin embargo, lo habitual es tabular $\log_{10}K$ o $\ln K$ frente a T. En la Tabla A–27 y para varias reacciones, se presenta una tabulación de valores de $\log_{10}K$ en un cierto intervalo de temperaturas, extraída de una compilación más amplia.

Los términos en el numerador y denominador de la Ec. 14.32 corresponden, respectivamente, a los productos y reactivos de la reacción dada por la Ec. 14.24 según progresa de iz-

quierda a derecha en el sentido escrito. Para la reacción *inversa* $\nu_C C + \nu_D D \rightleftarrows \nu_A A + \nu_B B$, la constante de equilibrio toma la forma

$$K^* = \frac{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}}{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}} \left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{\nu_A + \nu_B - \nu_C - \nu_D} \tag{14.33}$$

Comparando las Ecs. 14.32 y 14.33, se deduce que el valor de K^* es justamente el inverso de K. Es decir, $K^* = 1/K$. Luego

$$\log_{10} K^* = -\log_{10} K \tag{14.34}$$

Por tanto, la Tabla A–27 se puede utilizar para evaluar el valor de K para las reacciones listadas que progresan de izquierda a derecha o el valor de K^* para las reacciones inversas que progresan de derecha a izquierda.

El Ejemplo 14.1 muestra cómo se determinan los valores de la Tabla A-27 para el $\log_{10} K$. Los ejemplos subsiguientes indican el uso de los valores tabulados para determinar las composiciones de equilibrio.

Ejemplo 14.1

PROBLEMA CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO A UNA TEMPERATURA DADA

Calcúlese la constante de equilibrio, expresada como $\log_{10} K$, para la reacción $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO_2$ a **(a)** 298 K y **(b)** 2000 K. Compárese con los valores obtenidos en la Tabla A–27.

SOLUCIÓN

Conocido: La reacción es $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO_2$.

Se debe hallar: La constante de equilibrio para $T = 298$ K (25°C) y $T = 2000$ K.

Consideraciones e hipótesis: Se aplica el modelo de gas ideal.

Análisis: La constante de equilibrio exige el cálculo de $\Delta G°$ para la reacción. Utilizando la Ec. 14.29b para este propósito, se tiene

$$\Delta G° = (\bar{h}_{CO_2} - \bar{h}_{CO} - \tfrac{1}{2}\bar{h}_{O_2}) - T(\bar{s}°_{CO_2} - \bar{s}°_{CO} - \tfrac{1}{2}\bar{s}°_{O_2})$$

donde las entalpías se calculan a la temperatura T y las entropías absolutas a la temperatura T y a la presión de 1 atm. Las entalpías se calculan a partir de la Ec. 13.13 en términos de sus respectivas entalpías de formación, de lo que resulta

$$\Delta G° = [(\bar{h}_f°)_{CO_2} - (\bar{h}_f°)_{CO} - \tfrac{1}{2}\overset{0}{\cancel{(\bar{h}_f°)_{O_2}}}] + [(\Delta\bar{h})_{CO_2} - (\Delta\bar{h})_{CO} - \tfrac{1}{2}(\Delta\bar{h})_{O_2}] - T(\bar{s}°_{CO_2} - \bar{s}°_{CO} - \tfrac{1}{2}\bar{s}°_{O_2})$$

donde los términos $\Delta\bar{h}$ dan cuenta de la variación de entalpía desde $T_{ref} = 298$ K hasta la temperatura especificada T. La entalpía de formación del oxígeno es cero por definición.

(a) Cuando $T = 298$ K, los términos $\Delta\bar{h}$ de la expresión anterior, $\Delta G°$, desaparecen. Los valores necesarios de la entalpía de formación y de la entropía absoluta se pueden leer en la Tabla A–25, y se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta G° &= [(-393\,520) - (-110\,530) - \tfrac{1}{2}(0)] - 298\,[213{,}69 - 197{,}54 - \tfrac{1}{2}(205{,}03)] \\ &= -257\,253 \text{ kJ/kmol}\end{aligned}$$

Con este valor de $\Delta G°$, la Ec. 14.31 da

$$\ln K = \frac{(-257\,253 \text{ kJ/kmol})}{(8{,}314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K})\,(298 \text{ K})} = 103{,}83$$

que corresponde a $\log_{10} K = 45{,}093$.

La Tabla A–27 da el logaritmo en base 10 de la constante de equilibrio de la reacción inversa: $CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2} O_2$. Es decir, $\log_{10} K^* = -45{,}066$. Así, con la Ec. 14.34, $\log_{10} K = 45{,}066$ que concuerda bien con el valor calculado.

(b) Cuando $T = 2000$ K, los términos $\Delta\bar{h}$ y $\bar{s}°$ para el O_2, CO y CO_2, requeridos por la expresión anterior para $\Delta G°$, se toman de la Tabla A–23. Los valores de la entalpía de formación son los mismos que en el apartado (a). Así

$$\begin{aligned}\Delta G° &= [(-393\,520) - (-110\,530) - \tfrac{1}{2}(0)] + [(100\,804 - 9364) - (65\,408 - 8669) \\ &\quad - \tfrac{1}{2}(67\,881 - 8682)] - 2000\,[309{,}210 - 258{,}600 - \tfrac{1}{2}(268{,}655)] \\ &= (-282\,990 + 5102 + 167\,435 = -110\,453 \text{ kJ/kmol})\end{aligned}$$

Con este valor la Ec. 14.31 da

$$\ln K = -\frac{(-110\,453)}{(8{,}314)(2000)} = 6{,}643$$

que corresponde a $\log_{10} K = 2{,}885$.

A 2000 K la Tabla A–27 da $\log_{10} K^* = -2{,}884$. Con la Ec. 14.34 $\log_{10} K = 2{,}884$, que es coherente con el valor calculado.

Utilizando los procedimientos descritos arriba es sencillo determinar el $\log_{10} K$ frente a la temperatura para diversas reacciones y tabular los resultados como en la Tabla A–27.

14.3.2 EJEMPLOS DE CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN DE EQUILIBRIO PARA MEZCLAS REACTIVAS DE GASES IDEALES

Frecuentemente es conveniente expresar la Ec. 14.32 explícitamente en términos del número de moles que estarían presentes en el equilibrio. Cada fracción molar que aparece en la ecuación tiene la forma $y_i = n_i/n$, donde n_i es el número de moles del componente i en la mezcla de equilibrio y n el número total de moles de dicha mezcla. Por tanto, la Ec. 14.32 se puede reescribir como

$$K = \frac{n_C^{\nu_C} n_D^{\nu_D}}{n_A^{\nu_A} n_B^{\nu_B}} \left(\frac{p/p_{\text{ref}}}{n}\right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \tag{14.35}$$

El valor de n debe incluir no sólo a los componentes reactivos A, B, C y D, sino también a todos los componentes inertes presentes. Puesto que se ha considerado sólo la presencia del componente inerte E, escribiríamos $n = n_A + n_B + n_C + n_D + n_E$.

La Ec. 14.35 proporciona una relación entre la temperatura, la presión y la composición de una mezcla reactiva de gases ideales en equilibrio. Por tanto, si se conocen dos cualesquiera de estas magnitudes, la tercera puede hallarse resolviendo esta ecuación. ***Por ejemplo...*** supóngase que se conocen la temperatura T y la presión p y que el objeto del cálculo es la composición de equilibrio. Con la temperatura conocida, el valor de K se puede obte-

ner de la Tabla A–27. Los n de los componentes reactivos A, B, C y D se pueden expresar en función de una única variable incógnita aplicando el principio de conservación de la masa a las distintas especies químicas presentes. Entonces, al ser conocida la presión, la Ec. 14.35 constituye una ecuación con una incógnita. La solución exige normalmente iteración con una calculadora o el uso de un programa informático apropiado. ▲

En el Ejemplo 14.2 aplicamos la Ec. 14.35 para estudiar el efecto de la presión sobre la composición de equilibrio para una mezcla CO_2, CO y O_2.

Ejemplo 14.2

PROBLEMA DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE EQUILIBRIO PARA UNA TEMPERATURA Y PRESIÓN DADAS

Un kilomol de monóxido de carbono, CO, reacciona con 1/2 kmol de oxígeno, O_2, para formar una mezcla en equilibrio de CO_2, CO y O_2 a 2500 K y **(a)** 1 atm, **(b)** 10 atm. Determínese la composición de equilibrio en términos de las fracciones molares.

SOLUCIÓN

Conocido: Un sistema consiste inicialmente en 1 kmol de CO y 1/2 kmol de O_2 que reaccionan para formar una mezcla en equilibrio de CO_2, CO y O_2. La temperatura de la mezcla es 2500 K y la presión es (a) 1 atm, (b) 10 atm.

Se debe hallar: La composición de equilibrio en términos de las fracciones molares.

Consideraciones e hipótesis: La mezcla de equilibrio se modela como una mezcla de gases ideales.

Análisis: La Ec. 14.35 relaciona temperatura, presión y composición para un gas ideal en equilibrio. Si se conocen dos cualesquiera de estas magnitudes la tercera se puede obtener utilizando esta expresión. En este caso se conocen T y p, siendo desconocida la composición.

Aplicando el principio de conservación de la masa al sistema, la ecuación global ajustada de la reacción química es

$$1\,CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow z\,CO + \frac{z}{2}O_2 + (1-z)\,CO_2$$

donde z es la cantidad de CO, en kmol, presente en la mezcla de equilibrio. Conviene señalar que z varía entre 0 y 1.

El número total de moles n en la mezcla de equilibrio es

$$n = z + \frac{z}{2} + (1-z) = \frac{2+z}{2}$$

Consecuentemente, el análisis molar de la mezcla de equilibrio es

$$y_{CO} = \frac{2z}{2+z}, \qquad y_{O_2} = \frac{z}{2+z}, \qquad y_{CO_2} = \frac{2(1-z)}{2+z}$$

En el equilibrio, la tendencia del CO y O_2 a formar CO_2 está justamente equilibrada por la tendencia del CO_2 a formar CO y O_2, de manera que se tiene $CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2}O_2$. De acuerdo con esto la Ec. 14.35 toma la forma

$$K = \frac{z(z/2)^{1/2}}{(1-z)}\left[\frac{p/p_{ref}}{(2+z)/2}\right]^{1+1/2-1} = \frac{z}{1-z}\left(\frac{z}{2+z}\right)^{1/2}\left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{1/2}$$

A 2500 K la Tabla A–27 da $\log_{10}K = -1{,}44$. Por tanto, $K = 0{,}0363$. Sustituyendo este valor en la expresión anterior

$$0{,}0363 = \frac{z}{1-z}\left(\frac{z}{2+z}\right)^{1/2}\left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{1/2} \qquad \text{(a)}$$

(a) Cuando $p = 1$ atm la expresión (a) da

$$0{,}0363 = \frac{z}{1-z}\left(\frac{z}{2+z}\right)^{1/2}$$

Resolviendo iterativamente con una calculadora o con un programa apropiado, $z = 0{,}129$. La composición de equilibrio en términos de las fracciones molares es, pues,

$$y_{CO} = \frac{2(0{,}129)}{2{,}129} = 0{,}121, \quad y_{O_2} = \frac{0{,}129}{2{,}129} = 0{,}061, \quad y_{CO_2} = \frac{2(1-0{,}129)}{2{,}129} = 0{,}818$$

(b) Cuando $p = 10$ atm la expresión (a) resulta

$$0{,}0363 = \frac{z}{1-z}\left(\frac{z}{2+z}\right)^{1/2}(10)^{1/2}$$

1 Resolviendo, $z = 0{,}062$. La composición de equilibrio correspondiente, en términos de las fracciones molares, es
2 $y_{CO} = 0{,}06$, $y_{O_2} = 0{,}03$, $y_{CO_2} = 0{,}91$.

---

1 Comparando los resultados de los apartados (a) y (b) se concluye que el nivel de progresión de la reacción hacia su culminación (grado de formación de CO_2) aumenta con el aumento de la presión.

2 Se deja como ejercicio comprobar que si la fracción molar del CO_2 en la mezcla de equilibrio a 2500 K fuera 0,93, la presión correspondiente sería aproximadamente 22,4 atm.

En el Ejemplo 14,3 determinamos la temperatura de la mezcla en equilibrio cuando se conocen la presión y la composición.

Ejemplo 14.3

PROBLEMA DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE EQUILIBRIO DADAS LA PRESIÓN Y LA COMPOSICIÓN

Medidas experimentales indican que a temperatura T y presión de 1 atm, la mezcla de equilibrio del sistema del Ejemplo 14.2 tiene la composición siguiente $y_{CO} = 0{,}298$, $y_{O_2} = 0{,}149$, $y_{CO_2} = 0{,}553$. Determínese la temperatura T de la mezcla, en K.

SOLUCIÓN

Conocido: Se especifica la presión y la composición de una mezcla en equilibrio de CO, O_2 y CO_2.

Se debe hallar: La temperatura, en K.

Consideraciones e hipótesis: La mezcla se puede modelar como una mezcla de gases ideales.

Análisis: La Ec. 14.35 proporciona una relación entre temperatura, presión y composición de una mezcla reactiva de gases ideales en equilibrio. Si se conocen dos cualesquiera de esas tres magnitudes, la tercera se puede encontrar utilizando esta ecuación. En el caso presente, la composición y la presión son conocidas y la temperatura es la incógnita.

La Ec. 14.35 toma aquí la misma forma que en el Ejemplo 14.2. Así, cuando $p = 1$ atm, tenemos

$$K(T) = \frac{z}{1-z}\left(\frac{z}{2+z}\right)^{1/2}$$

donde z es la cantidad de CO, en kmol, presente en la mezcla de equilibrio y T es la temperatura de la mezcla.

La solución al Ejemplo 14.2 da la siguiente expresión para la fracción molar del CO en la mezcla: $y_{CO} = 2z/(2+z)$. Puesto que $y_{CO} = 0{,}298$, $z = 0{,}35$.

La sustitución de este valor de z en la expresión de la constante de equilibrio da el valor $K = 0{,}2078$, por tanto $\log_{10}K = -0{,}6824$. Interpolando en la Tabla A–27 se obtiene $T = 2881$ K.

1 Comparando este ejemplo con el apartado (a) del Ejemplo 14.2, se concluye que el grado de progresión de la reacción hacia su culminación (cuantía de formación de CO_2) disminuye al aumentar la temperatura.

En el Ejemplo 14.4, consideramos el efecto de un componente inerte sobre la composición de equilibrio.

Ejemplo 14.4

PROBLEMA ANÁLISIS DEL EFECTO DE UN COMPONENTE INERTE

Un kmol de monóxido de carbono reacciona con la cantidad estequiométrica de aire para formar una mezcla en equilibrio de CO_2, CO, O_2 y N_2 a 2500 K y 1 atm. Determínese la composición de equilibrio en términos de las fracciones molares y compárese con el resultado del Ejemplo 14.2.

SOLUCIÓN

Conocido: Un sistema consiste inicialmente en 1 kmol de CO que reacciona con la cantidad teórica de aire, para formar una mezcla de equilibrio de CO_2, CO, O_2 y N_2. La temperatura y la presión de la mezcla son 2500 K y 1 atm.

Se debe hallar: La composición de equilibrio en términos de las fracciones molares y compararla con el resultado del Ejemplo 14.2.

Consideraciones e hipótesis: La mezcla del equilibrio se puede considerar como una mezcla de gases ideales.

Análisis: En una reacción completa del CO con la cantidad estequiométrica de aire

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 + 1{,}88N_2 \rightarrow CO_2 + 1{,}88N_2$$

Por tanto, la reacción del CO con la cantidad de aire teórico para formar CO_2, CO, O_2 y N_2 es

$$CO + \frac{1}{2}O_2 + 1{,}88N_2 \rightarrow zCO + \frac{z}{2}O_2 + (1-z)CO_2 + 1{,}88N_2$$

donde z es la cantidad de CO, en kmol, presente en la mezcla de equilibrio.

El número total de moles n en la mezcla de equilibrio es

$$n = z + \frac{z}{2} + (1-z) + 1{,}88 = \frac{5{,}76+z}{2}$$

La composición de la mezcla de equilibrio en términos de las fracciones molares es

$$y_{CO} = \frac{2z}{5{,}76 + z}, \quad y_{O_2} = \frac{z}{5{,}76 + z}, \quad y_{CO_2} = \frac{21 - z}{5{,}76 + z}, \quad y_{N_2} = \frac{3{,}76}{5{,}76 + z}$$

En el equilibrio se tiene $CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2} O_2$, de manera que la Ec. 14.35 toma la forma

$$K = \frac{z(z/2)^{1/2}}{(1 - z)}\left[\frac{p/p_{ref}}{(5{,}76 + z)/2}\right]^{1/2}$$

El valor de K es el mismo que el de la solución del Ejemplo 14.2, $K = 0{,}0363$. Puesto que $p = 1$ atm, se tiene

$$0{,}0363 = \frac{z}{1 - z}\left(\frac{z}{5{,}76 + z}\right)^{1/2}$$

Resolviendo, $z = 0{,}175$. La composición de equilibrio correspondiente es $y_{CO} = 0{,}059$, $y_{CO_2} = 0{,}278$, $y_{O_2} = 0{,}029$, $y_{N_2} = 0{,}634$.

Comparando este ejemplo con el Ejemplo 14.2 se concluye que la presencia del componente inerte nitrógeno reduce la progresión de la reacción hacia su culminación a la temperatura y presión especificadas (reduce el grado de formación de CO_2).

En el Ejemplo siguiente se aplican conjuntamente los conceptos de equilibrio de este capítulo junto al balance de energía para sistemas reactivos desarrollado en el Cap. 13.

Ejemplo 14.5

PROBLEMA EMPLEO DE LOS CONCEPTOS DE EQUILIBRIO Y DEL BALANCE DE ENERGÍA

En un reactor, que opera en estado estacionario, entra por un lado CO_2 a 25°C y 1 atm y se produce una mezcla en equilibrio de CO_2, CO y O_2 que sale a 3200 K y 1 atm. Determínese el calor que debe transferirse al reactor, en kJ por kmol de CO_2 que entra. Se pueden ignorar los efectos de las energías cinética y potencial y $\dot{W}_{vc} = 0$.

SOLUCIÓN

Conocido: Dióxido de carbono a 25°C y 1 atm entra en un reactor en estado estacionario. Una mezcla de equilibrio de CO_2, CO y O_2 sale a 3200 K y 1 atm.

Se debe hallar: El calor transferido al volumen de control, en kJ por kmol de CO_2 que entra.

Datos conocidos y diagramas:

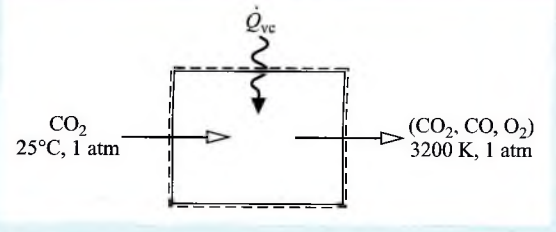


Figura E.14.5

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control mostrado en la figura adjunta, delimitado por la línea a trazos, opera en estado estacionario con $\dot{W}_{vc} = 0$. Se desprecian los efectos de las energías cinética y potencial.
2. El CO_2 que entra se modela como un gas ideal.
3. La mezcla de CO_2, CO y O_2 que sale es una mezcla de gases ideales en equilibrio.

Análisis: El calor transferido necesario se puede determinar mediante un balance de energía para el volumen de control, pero primero debe determinarse la composición de la mezcla saliente.

Aplicando el principio de conservación de la masa, la reacción global se describe por

$$CO_2 \rightarrow zCO_2 + (1 - z)CO + \left(\frac{1 - z}{2}\right)O_2$$

donde z es la cantidad de CO_2, en kmol, presente en la mezcla que sale del volumen de control, por kmol de CO_2 que entra. El número total de moles n en la mezcla es entonces

$$n = z + (1 - z) + \left(\frac{1 - z}{2}\right) = \frac{3 - z}{2}$$

Se supone que la mezcla saliente está en equilibrio (hipótesis 3). Así, para la mezcla se tiene $CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2}O_2$. La Ec. 14.35 toma la forma

$$K = \frac{(1 - z)[(1 - z)/2]^{1/2}}{z}\left[\frac{p/p_{ref}}{(3 - z)/2}\right]^{1 + 1/2 - 1}$$

Reagrupando y teniendo en cuenta que p = 1 atm,

$$K = \left(\frac{1 - z}{z}\right)\left(\frac{1 - z}{3 - z}\right)^{1/2}$$

A 3200 K, la Tabla A–27 da $\log_{10}K = -0{,}189$. Así, $K = 0{,}647$, y la expresión de la constante de equilibrio es

$$0{,}647 = \left(\frac{1 - z}{z}\right)\left(\frac{1 - z}{3 - z}\right)^{1/2}$$

Resolviendo iterativamente, $z = 0{,}422$. La composición de la mezcla saliente en kmol por kmol de CO_2 que entra es entonces (0,422 CO_2, 0,578 CO, 0,289 O_2).

Al expresarlo por kmol de CO_2 que entra al volumen de control, el balance de energía se reduce, por la hipótesis 1, a

$$0 = \frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_{CO_2}} - \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{n}_{CO_2}}^{0} + \bar{h}_{CO_2} - (0{,}422\,\bar{h}_{CO_2} + 0{,}578\,\bar{h}_{CO} + 0{,}289\,\bar{h}_{O_2})$$

Despejando el calor transferido y evaluando cada entalpía en términos de las respectivas entalpías de formación,

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_{CO_2}} = 0{,}422(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CO_2} + 0{,}578\,(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CO} + 0{,}289\,(\cancel{\bar{h}_f^\circ}^{0} + \Delta\bar{h})_{O_2} - (\bar{h}_f^\circ + \cancel{\Delta\bar{h}}^{0})_{CO_2}$$

La entalpía de formación del O_2 es cero por definición; $\Delta\bar{h}$ para el CO_2 se anula en la entrada al entrar a 25°C.

Con los valores de las entalpías de formación de la Tabla A–25 y los valores de $\Delta\bar{h}$ para el O_2, CO y CO_2 de la Tabla A–23,

1

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_{CO_2}} = 0{,}422\,[-393\,520 + (174\,695 - 9364)] + 0{,}578\,[-110\,530 + (109\,667 - 8669)]$$
$$+ 0{,}289\,(114\,809 - 8682) - (-393\,520)$$
$$= 322\,385 \text{ kJ/kmol } (CO_2)$$

---

1 Determinaremos, para comparar, la transferencia de calor en ausencia de disociación. Es decir, cuando sólo sale CO_2 del reactor. Con los datos de la Tabla A–23, el calor transferido es

$$\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{n}_{CO_2}} = \bar{h}_{CO_2}(3200 \text{ K}) - \bar{h}_{CO_2}(298 \text{ K})$$
$$= 174\,695 - 9364 = 165\,331 \text{ kJ/kmol } (CO_2)$$

El calor transferido obtenido en la solución es mucho mayor que este valor porque la disociación de CO_2 exige aporte de energía (reacción endotérmica).

14.3.3 CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA DISOLUCIONES IDEALES[1]

Los procedimientos que han conducido a la constante de equilibrio para las mezclas reactivas de gases ideales se pueden seguir para el caso general de mezclas reactivas sin más que utilizar los conceptos de fugacidad y actividad introducidos en la Sec. 11.9. En principio, las composiciones de equilibrio en tales mezclas se pueden determinar con una aproximación paralela a la de las mezclas de gases ideales.

La Ec. 11.141 se puede utilizar para calcular los potenciales químicos que aparecen en la ecuación del equilibrio de reacción (Ec. 14.26). El resultado es

$$\nu_A(\bar{g}_A^\circ + \bar{R}T \ln a_A) + \nu_B(\bar{g}_B^\circ + \bar{R}T \ln a_B) = \nu_C(\bar{g}_C^\circ + \bar{R}T \ln a_C) + \nu_D(\bar{g}_D^\circ + \bar{R}T \ln a_D) \tag{14.36}$$

donde $\bar{g}_i^\circ$ es la función de Gibbs por mol del componente i puro a la temperatura T y a la presión $p_{ref} = 1$ atm, y a_i es la *actividad* de dicho componente.

Reagrupando términos y empleando la Ec. 14.29a, la Ec. 14.36 se convierte en

$$-\frac{\Delta G^\circ}{\bar{R}T} = \ln\left(\frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}\right) \tag{14.37}$$

Esta ecuación puede expresarse de la misma forma que la Ec. 14.31 si se define la constante de equilibrio como

$$K = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \tag{14.38}$$

[1] Esta sección exige el estudio de la Sec. 11.9.

Puesto que la Tabla A–27 y recopilaciones semejantes se construyen simplemente calculando $-\Delta G^\circ/\bar{R}T$ para determinadas reacciones a diversas temperaturas, tales tablas se pueden emplear para calcular la constante de equilibrio más general dada arriba. Sin embargo, antes de poder utilizar la Ec. 14.38 para determinar la composición de equilibrio para un valor conocido de K, es necesario calcular la actividad de los distintos componentes de la mezcla. Veremos esto con el caso de las mezclas que se pueden modelar como *disoluciones ideales*.

En una disolución ideal, la actividad del componente i viene dada por

$$a_i = \frac{y_i f_i}{f_i^\circ} \tag{11.142}$$

donde f_i es la fugacidad del componente i puro a la temperatura T y a la presión p de la mezcla, y f_i° es la fugacidad del componente i puro a la temperatura T y a la presión p_{ref}. Utilizando esta expresión para evaluar a_A, a_B, a_C y a_D, la Ec. 14.38 resulta

$$K = \frac{(y_C f_C/f_C^\circ)^{\nu_C}(y_D f_D/f_D^\circ)^{\nu_D}}{(y_A f_A/f_A^\circ)^{\nu_A}(y_B f_B/f_B^\circ)^{\nu_B}} \tag{14.39a}$$

que se puede expresar alternativamente como

$$K = \left[\frac{\left(\frac{f_C}{p}\right)^{\nu_C}\left(\frac{f_D}{p}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{f_A}{p}\right)^{\nu_A}\left(\frac{f_B}{p}\right)^{\nu_B}}\right]\left[\frac{\left(\frac{f_A^\circ}{p_{\text{ref}}}\right)^{\nu_A}\left(\frac{f_B^\circ}{p_{\text{ref}}}\right)^{\nu_B}}{\left(\frac{f_C^\circ}{p_{\text{ref}}}\right)^{\nu_C}\left(\frac{f_D^\circ}{p_{\text{ref}}}\right)^{\nu_D}}\right]\underline{\left[\frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}}\left(\frac{p}{p_{\text{ref}}}\right)^{\nu_C+\nu_D-\nu_A-\nu_B}\right]} \tag{14.39b}$$

Los cocientes de la fugacidad respecto de la presión en esta ecuación se pueden calcular, en principio, con la Ec. 11.124 o con el diagrama de fugacidad generalizada, Fig. A–6, desarrollado a partir de dicha ecuación. En el caso especial en el que cada componente se comporta como un gas ideal en ambos puntos T, p y T, p_{ref}, estos cocientes son igual a la unidad y la Ec. 14.39b se reduce al término subrayado, que es precisamente la Ec. 14.32.

14.4 EJEMPLOS ADICIONALES DEL USO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En esta sección se introducen algunos aspectos adicionales del uso de la constante de equilibrio: la temperatura de equilibrio de llama, la ecuación de van't Hoff, y el equilibrio químico en las reacciones de ionización y en las reacciones simultáneas. Para mantener la exposición a un nivel introductorio, sólo se considerará el caso de las mezclas de gases ideales.

14.4.1 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE EQUILIBRIO DE LLAMA

El efecto de la combustión incompleta sobre la temperatura de llama adiabática, introducida en la Sec. 13.3, se considera en esta sección mediante los conceptos desarrollados en el presente capítulo. Empezamos con una revisión de algunas ideas relacionadas con la

temperatura adiabática de llama mediante el análisis de un reactor que opera en estado estacionario y en el que no hay un intercambio de calor apreciable con el entorno.

Considérese que entra monóxido de carbono por un lado y que reacciona *completamente* con la cantidad teórica de aire que entra por otro, como sigue:

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 + 1{,}88\,N_2 \rightarrow CO_2 + 1{,}88\,N_2$$

Según se discutió en la Sec. 13.3, los productos saldrán del reactor a la temperatura denominada *máxima* temperatura adiabática de llama. Esta temperatura se puede determinar resolviendo una *única* ecuación, la ecuación de la energía. Sin embargo, a una temperatura tan elevada el CO_2 tiende a disociarse

$$CO_2 \rightarrow CO + \tfrac{1}{2}O_2$$

Puesto que la disociación exige un aporte de energía (reacción endotérmica), la temperatura de los productos sería *menor que* la temperatura adiabática máxima obtenida bajo la hipótesis de combustión completa.

Cuando tenga lugar la disociación, los productos gaseosos que salgan del reactor no serán CO_2 y N_2, sino una mezcla de CO_2, CO, O_2 y N_2 . La ecuación ajustada de la reacción química será

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 + 1{,}88\,N_2 \rightarrow zCO + (1-z)\,CO_2 + \tfrac{z}{2}O_2 + 1{,}88\,N_2 \qquad (14.40)$$

donde z es la cantidad de CO, en kmol, presente en la mezcla de salida por cada kmol de CO que entra al reactor.

Por tanto, hay dos incógnitas: z y la temperatura de la corriente de salida. Resolver el problema con dos incógnitas exige dos ecuaciones. Una es el balance de energía. La otra, si la mezcla gaseosa saliente está en equilibrio, es la de la constante de equilibrio, Ec. 14.35. La temperatura de los productos se puede llamar entonces ***temperatura de equilibrio de llama***. La constante de equilibrio utilizada para evaluar la temperatura de equilibrio de llama se determinaría con respecto a $CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2}O_2$.

temperatura de equilibrio de llama

Aunque se ha discutido solamente la disociación del CO_2, otros productos de la combustión se pueden disociar, por ejemplo

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$
$$H_2O \rightleftarrows OH + \tfrac{1}{2}H_2$$
$$O_2 \rightleftarrows 2O$$
$$N_2 \rightleftarrows 2H$$
$$N_2 \rightleftarrows 2N$$

Cuando hay muchas reacciones de disociación, se puede abordar el estudio del equilibrio químico con el uso de los ordenadores para resolver las ecuaciones *simultáneas* resultantes. Las reacciones simultáneas se consideran en la Sec. 14.4.4. El ejemplo siguiente ilustra cómo se puede determinar la temperatura de equilibrio de llama cuando aparece una reacción de disociación.

Ejemplo 14.6

PROBLEMA DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE EQUILIBRIO DE LLAMA

En un reactor bien aislado entra monóxido de carbono a 25°C y 1 atm y reacciona con la cantidad estequiométrica de aire que entra a la misma temperatura y presión. Una mezcla en equilibrio de CO_2, CO, O_2 y N_2 sale del reactor a una presión de 1 atm. Para operación estacionaria y energías cinética y potencial despreciables, determínese la composición y la temperatura de la mezcla saliente, en K.

SOLUCIÓN

Conocido: Monóxido de carbono a 25°C y 1 atm reacciona con el aire estequiométrico a 25°C y 1 atm para formar una mezcla de equilibrio de CO_2, CO, O_2 y N_2 a temperatura T y presión de 1 atm.

Se debe hallar: La composición y la temperatura de la mezcla que sale.

Datos conocidos y diagramas:

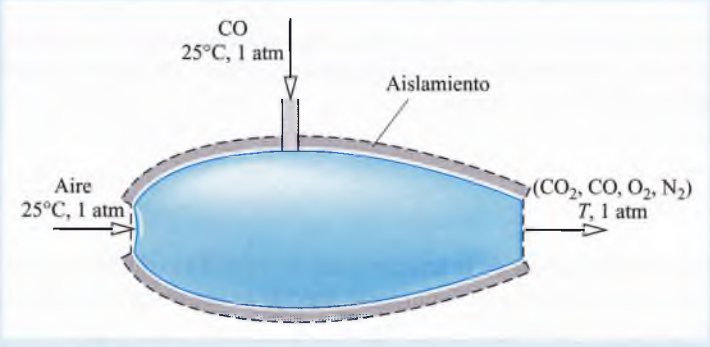


Figura E.14.6

Consideraciones e hipótesis:

1. El volumen de control delimitado en la figura adjunta por una línea de trazos opera en estado estacionario con $\dot{Q}_{vc} = 0$, $\dot{W}_{vc} = 0$ y contribuciones despreciables de las energías cinética y potencial.
2. Los gases que entran se modelan como gases ideales.
3. La mezcla que sale es una mezcla de gases ideales en equilibrio.

Análisis: La reacción global es la de la solución al Ejemplo 14.4

$$CO + \frac{1}{2}O_2 + 1{,}88\,N_2 \rightarrow z\,CO + (1-z)\,CO_2 + \frac{z}{2}O_2 + 1{,}88\,N_2$$

Por la hipótesis 3, la mezcla saliente es una mezcla de gases ideales en equilibrio. La expresión de la constante de equilibrio desarrollada en la solución del Ejemplo 14.4 es

$$K(T) = \frac{z(z/2)^{1/2}}{(1-z)}\left(\frac{p/p_{ref}}{(5{,}76+z)/2}\right)^{1/2} \qquad \text{(a)}$$

Puesto que p = 1 atm, la Ec. (a) se reduce a

$$K(T) = \frac{z}{(1-z)}\left(\frac{z}{5{,}76+z}\right)^{1/2} \qquad \text{(b)}$$

Esta ecuación contiene dos incógnitas: z y la temperatura T de la mezcla en equilibrio que sale.

Otra ecuación que contiene las dos incógnitas es la del balance de energía, Ec. 13.12b, que, con la hipótesis 1, se reduce a

$$\bar{h}_R = \bar{h}_P$$

donde

$$\bar{h}_R = (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CO} + \frac{1}{2}(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{O_2} + 1{,}88\,(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{N_2}$$

y

$$\bar{h}_P = z(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CO} + \frac{z}{2}(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{O_2} + (1-z)(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{CO_2} + 1{,}88(\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{N_2}$$

Los términos de la entalpía de formación igualados a cero corresponden al oxígeno y al nitrógeno. Puesto que los reactivos entran a 25°C, sus términos $\Delta\bar{h}$ correspondientes también desaparecen de esta ecuación. Reagrupando,

$$z(\Delta\bar{h})_{CO} + \frac{z}{2}(\Delta\bar{h})_{O_2} + (1-z)(\Delta\bar{h})_{CO_2} + 1{,}88\,(\Delta\bar{h})_{N_2} + (1-z)\,[(\bar{h}_f^\circ)_{CO_2} - (\bar{h}_f^\circ)_{CO}] = 0 \qquad \text{(d)}$$

Cuando el sistema formado por las ecuaciones (b) y (d) se resuelve para z y T utilizando los *datos tabulados*, se obtiene $z = 0{,}125$ y $T = 2399$ K, como se puede verificar fácilmente. La composición de la mezcla de equilibrio, en kmol por kmol de CO entra al reactor es entonces $0{,}125CO$, $0{,}0625O_2$, $0{,}875CO_2$, $1{,}88N_2$.

El Ejemplo 14.7 muestra la evolución de la temperatura de equilibrio de llama para variaciones de la presión. Esta evolución puede calcularse mediante un programa adecuado o por iteración utilizando datos tabulados.

Ejemplo 14.7

PROBLEMA REPRESENTACIÓN DE LA TEMPERATURA DE EQUILIBRIO DE LLAMA

Obténgase, para el caso analizado en el Ejemplo 14.6, una representación de la temperatura de equilibrio de llama y de z, cantidad de CO presente en la mezcla a la salida, frente a la presión para el intervalo de 1 a 10 atm.

SOLUCIÓN

Conocido: Véase el Ejemplo 14.6.

Se debe hallar: La representación de la temperatura de equilibrio de llama y de la cantidad de CO presente en la mezcla a la salida en el Ejemplo 14.6, frente a la presión para el intervalo de 1 a 10 atm.

Consideraciones e hipótesis: Véase el Ejemplo 14.6.

Análisis: Se trata de resolver la Ec. (a) del Ejemplo 14.6 bien con una aplicación informática apropiada, bien resolviendo la citada ecuación para un conjunto de valores de p en el intervalo de 1 a 10 atm

$$K(T) = \frac{z(z/2)^{1/2}}{(1-z)}\left[\frac{p/p_{ref}}{(5{,}76+z)/2}\right]^{1/2} \qquad \text{(a)}$$

Para una presión dada, la expresión tiene dos incógnitas: z y T.

Como en el Ejemplo 14.6, emplearemos el balance de energía dado por la Ec. (c)

$$\bar{h}_R = \bar{h}_P \tag{c}$$

donde

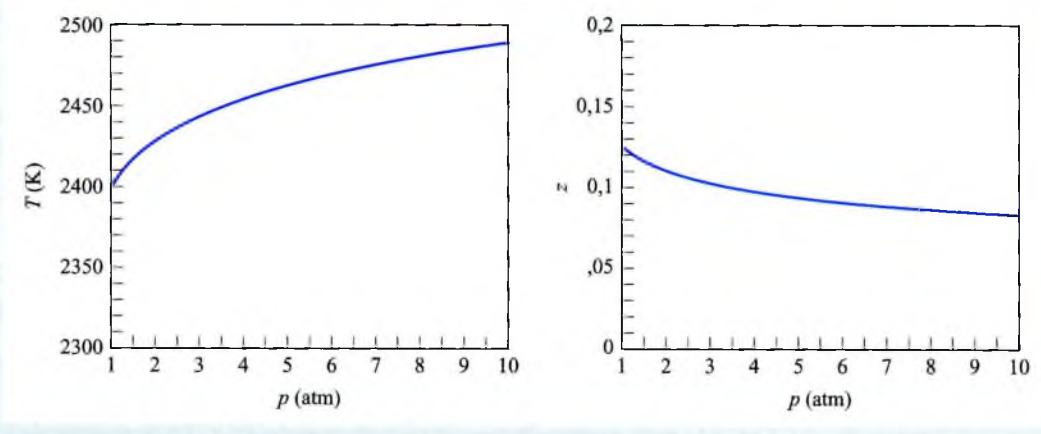
$$\bar{h}_R = (\bar{h}_{CO})_R + \frac{1}{2}(\bar{h}_{O_2})_R + 1{,}88\,(\bar{h}_{N_2})_R$$

y

$$\bar{h}_P = z(\bar{h}_{CO})_P + (z/2)\,(\bar{h}_{O_2})_P + (1 - z)\,(\bar{h}_{CO_2})_P + 1{,}88\,(\bar{h}_{N_2})_P$$

donde los subíndices R y P se refieren a reactivos y productos, respectivamente, y z representa la cantidad de CO en los productos, en términos de kmol por kmol de CO que entra.

Conocida la presión, las Ecs. (a) y (c) permiten resolver para T y z. Para el caso $p = 1$ atm obtenemos los resultados del Ejemplo14.6. Reiterando el cálculo para otros valores en el intervalo antes citado se obtiene la representación recogida en las gráficas siguientes.



De la observación de las gráficas se deduce que así como la presión aumenta, CO se oxida a CO_2 (z disminuye) y la temperatura aumenta.

14.4.2 LA ECUACIÓN DE VAN'T HOFF

La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura T que presentan los valores de la Tabla A–27 proviene de la Ec. 14.31. Una forma alternativa de expresar esta dependencia es la ecuación de van't Hoff.

El desarrollo de esta ecuación empieza introduciendo la Ec. 14.29b en la Ec. 14.31, para obtener, reagrupando,

$$\bar{R}T \ln K = -[(\nu_C \bar{h}_C + \nu_D \bar{h}_D - \nu_A \bar{h}_A - \nu_B \bar{h}_B) - T(\nu_C \bar{s}^\circ_C + \nu_D \bar{s}^\circ_D - \nu_A \bar{s}^\circ_A - \nu_B \bar{s}^\circ_B)] \tag{14.41}$$

Cada una de las entalpías y entropías específicas de esta ecuación dependen solamente de la temperatura. Derivando respecto a T,

$$\bar{R}T\frac{d\ln K}{dT} + \bar{R}\ln K = -\left[\underline{\nu_C\left(\frac{d\bar{h}_C}{dT} - T\frac{d\bar{s}^\circ_C}{dT}\right)} + \underline{\nu_D\left(\frac{d\bar{h}_D}{dT} - T\frac{d\bar{s}^\circ_D}{dT}\right)}\right.$$
$$\left. - \underline{\nu_A\left(\frac{d\bar{h}_A}{dT} - T\frac{d\bar{s}^\circ_A}{dT}\right)} - \underline{\nu_B\left(\frac{d\bar{h}_B}{dT} - T\frac{d\bar{s}^\circ_B}{dT}\right)}\right]$$
$$+ (\nu_C\,\bar{s}^\circ_C + \nu_D\,\bar{s}^\circ_D - \nu_A\,\bar{s}^\circ_A - \nu_B\,\bar{s}^\circ_B)$$

De la definición de $\bar{s}^\circ(T)$ (Ec. 6.20) se tiene $d\bar{s}^\circ/dT = \bar{c}_p/T$. Además, $d\bar{h}/dT = \bar{c}_p$. Por tanto, cada uno de los términos subrayados en la ecuación anterior es idénticamente nulo, quedando

$$\bar{R}T\frac{d\ln K}{dT} + \bar{R}\ln K = (\nu_C\,\bar{s}^\circ_C + \nu_D\,\bar{s}^\circ_D - \nu_A\,\bar{s}^\circ_A - \nu_B\,\bar{s}^\circ_B) \tag{14.42}$$

Utilizando la Ec. 14.41 para evaluar el segundo término del primer miembro y simplificando la expresión resultante, la Ec. 14.42 se transforma en

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{(\nu_C\,\bar{h}_C + \nu_D\,\bar{h}_D - \nu_A\,\bar{h}_A - \nu_B\,\bar{h}_B)}{\bar{R}T^2} \tag{14.43a}$$

o, expresado de modo más compacto,

ecuación de van't Hoff

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{\bar{R}T^2} \tag{14.43b}$$

que es la ***ecuación de van't Hoff.***

En la Ec. 14.43b, ΔH es la *entalpía de reacción* a la temperatura T. La ecuación de van't Hoff muestra que cuando ΔH es negativo (reacción exotérmica), K disminuye con la temperatura, mientras que para ΔH positivo (reacción endotérmica), K aumenta con la temperatura.

La entalpía de reacción ΔH es, con frecuencia, aproximadamente constante en un amplio intervalo de temperaturas. En tales casos, la Ec. 14.43b se puede integrar dando

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{\bar{R}}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{14.44}$$

donde K_1 y K_2 designan la constante de equilibrio a las temperaturas T_1 y T_2, respectivamente. Esta ecuación muestra que $\ln K$ es lineal con $1/T$. Consecuentemente, se pueden utilizar gráficos de $\ln K$ frente a $1/T$ para determinar ΔH de los datos experimentales sobre la composición de equilibrio. Alternativamente, la constante de equilibrio se puede determinar utilizando los datos de entalpía.

14.4.3 IONIZACIÓN

Los métodos desarrollados para determinar la composición de equilibrio de una mezcla reactiva de gases ideales se pueden aplicar a sistemas que contengan gases ionizados, conocidos también como *plasmas*. En las secciones previas se consideró el equilibrio químico

de los sistemas en los que la disociación es un factor. Por ejemplo, la reacción de disociación del nitrógeno diatómico

$$N_2 \rightleftarrows 2N$$

puede ocurrir a temperaturas elevadas. A temperaturas todavía mayores la ionización puede suceder según

$$N \rightleftarrows N^+ + e^- \tag{14.45}$$

Esto es, el nitrógeno atómico pierde un electrón, de lo que resulta un átomo de nitrógeno simplemente ionizado N^+ y un electrón libre e^-. Un calentamiento adicional puede conducir a una pérdida adicional de electrones hasta que todos los electrones se separan del núcleo.

Para algunos casos de interés práctico es razonable pensar que los átomos neutros, los iones positivos y los electrones forman una mezcla de gases ideales. Con esta idealización, el equilibrio de ionización se puede tratar de la misma manera que el equilibrio químico de las mezclas reactivas de gases ideales. La variación de la función de Gibbs en el equilibrio de la reacción de ionización, necesario para evaluar la constante de equilibrio de la ionización, se puede calcular como función de la temperatura utilizando los procedimientos de la Termodinámica estadística. En general, el grado de ionización aumenta con el aumento de la temperatura y la disminución de la presión. Un ejemplo ayudará a mostrar esta aproximación.

El Ejemplo 14.8 muestra el análisis del equilibrio de la ionización.

Ejemplo 14.8

PROBLEMA ANÁLISIS DEL EQUILIBRIO DE LA IONIZACIÓN

Considérese una mezcla en equilibrio a 2000 K consistente en Cs, Cs^+ y e^-, donde Cs designa a los átomos neutros de cesio, Cs^+ a los iones de cesio y e^- a los electrones libres. La constante de ionización en el equilibrio a esta temperatura para

$$Cs \rightleftarrows Cs^+ + e^-$$

es $K = 15{,}63$. Determínese la presión, en atm, si la ionización del Cs alcanza el 95%, y represéntese este porcentaje como función de la presión cuando ésta varíe entre 0 y 10 atm..

SOLUCIÓN

Conocido: Una mezcla de Cs, Cs^+ y e^- en equilibrio se encuentra a 2000 K. El valor de la constante de equilibrio a esta temperatura es conocido.

Se debe hallar: La presión de la mezcla, en atm, si la ionización del Cs alcanza el 95%. Represéntese el porcentaje alcanzado frente a la presión.

Consideraciones e hipótesis: En este caso se puede tratar el equilibrio utilizando las consideraciones sobre el equilibrio en mezclas de gases ideales.

Análisis: La ionización del cesio para formar una mezcla de Cs, Cs^+ y e^- se describe por

$$Cs \rightarrow (1 - z)\,Cs + z\,Cs^+ + z\,e^-$$

donde z indica el grado de la ionización. El número total de moles de la mezcla n es

$$n = (1 - z) + z + z = 1 + z$$

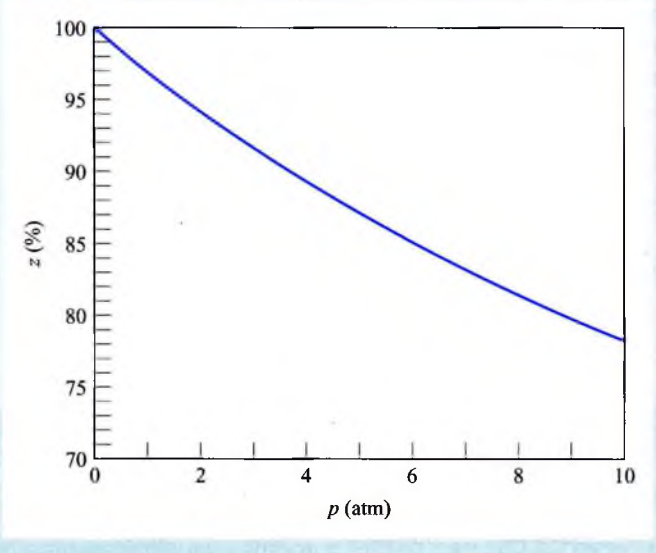
En el equilibrio se tiene $Cs \rightleftarrows Cs^+ + e^-$, de manera que la Ec. 14.35 toma la forma

$$K = \frac{(z)(z)}{(1-z)}\left[\frac{p/p_{ref}}{(1+z)}\right]^{1+1-1} = \left(\frac{z^2}{1-z^2}\right)\left(\frac{p}{p_{ref}}\right)$$

Despejando el cociente p/p_{ref} e introduciendo el valor conocido de K,

$$\frac{p}{p_{ref}} = (15{,}63)\left(\frac{1-z^2}{z^2}\right)$$

Para $p_{ref} = 1$ atm y $z = 0{,}95$ (95%), $p = 1{,}69$ atm. Utilizando un programa para resolver ecuaciones o bien reiterando la solución anterior para diferentes presiones en el intervalo deseado, se obtiene la gráfica siguiente:



La figura muestra que la ionización tiende a ocurrir en mayor medida cuando se reduce la presión. La ionización también tiende a aumentar al subir la temperatura a presión constante.

14.4.4 REACCIONES SIMULTÁNEAS

Volvamos a la discusión de la Sec. 14.2 y consideremos la posibilidad de más de una reacción entre las sustancias presentes en un sistema. Para la aplicación presente se va a considerar un sistema cerrado con una mezcla de *ocho* componentes A, B, C, D, E, L, M y N, sujeta a *dos* reacciones independientes.

$$(1) \quad \nu_A A + \nu_B B \rightleftarrows \nu_C C + \nu_D D \tag{14.24}$$

$$(2) \quad \nu_{A'} A + \nu_L L \rightleftarrows \nu_M M + \nu_N N \tag{14.46}$$

Como en la Sec. 14.2, el componente E es inerte. Nótese también que el componente A se ha tomado común a ambas reacciones pero con un coeficiente estequiométrico posiblemente diferente ($\nu_{A'}$ no tiene por qué ser igual a ν_A).

Los coeficientes estequiométricos de las ecuaciones anteriores no corresponden al número de moles de los componentes respectivos presentes en el sistema, pero los *cambios* en las cantidades de los componentes sí que están ligados a esos coeficientes por

$$\frac{-dn_A}{\nu_A} = \frac{-dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} \tag{14.25a}$$

para la Ec. 14.24, y

$$\frac{-dn_A}{\nu_{A'}} = \frac{-dn_L}{\nu_L} = \frac{dn_M}{\nu_M} = \frac{dn_N}{\nu_N} \tag{14.47a}$$

para la Ec. 14.46. Introduciendo un factor de proporcionalidad $d\varepsilon_1$, las Ecs. 14.25a se pueden representar por

$$\begin{aligned} dn_A &= -\nu_A\, d\varepsilon_1, & dn_B &= -\nu_B\, d\varepsilon_1 \\ dn_C &= \nu_C\, d\varepsilon_1, & dn_D &= \nu_D\, d\varepsilon_1 \end{aligned} \tag{14.25b}$$

Análogamente, con el factor proporcionalidad $d\varepsilon_2$, las Ecs. 14.47a se pueden representar por

$$\begin{aligned} dn_A &= -\nu_{A'}\, d\varepsilon_2, & dn_L &= -\nu_L\, d\varepsilon_2 \\ dn_M &= \nu_M\, d\varepsilon_2, & dn_N &= \nu_N\, d\varepsilon_2 \end{aligned} \tag{14.47b}$$

El componente A aparece en ambas reacciones, de manera que el cambio total en A viene dado por

$$dn_A = -\nu_A\, d\varepsilon_1 - \nu_{A'}\, d\varepsilon_2 \tag{14.48}$$

También, se hace $dn_E = 0$ al ser inerte el componente E.

Para el sistema considerado, la Ec. 14.10 es

$$\begin{aligned} dG]_{T,p} = {} & \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D \\ & + \mu_E dn_E + \mu_L dn_L + \mu_M dn_M + \mu_N dn_N \end{aligned} \tag{14.49}$$

Sustituyendo las expresiones anteriores que dan las variaciones en los n, ésta se transforma en

$$\begin{aligned} dG]_{T,p} = {} & (-\nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B + \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D)\, d\varepsilon_1 \\ & + (-\nu_{A'} \mu_A - \nu_L \mu_L + \nu_M \mu_M + \nu_N \mu_N)\, d\varepsilon_2 \end{aligned} \tag{14.50}$$

Puesto que las dos reacciones son independientes, $d\varepsilon_1$ y $d\varepsilon_2$ se pueden variar independientemente. En consecuencia, cuando se hace $dG]_{T,p} = 0$, los términos entre paréntesis deben anularse resultando dos ecuaciones para el equilibrio de la reacción, correspondientes a cada una de las reacciones anteriores:

$$\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D \tag{14.26b}$$

$$\nu_{A'} \mu_A + \nu_L \mu_L = \nu_M \mu_M + \nu_N \mu_N \tag{14.51}$$

La primera de estas ecuaciones es exactamente la obtenida en la Sec. 14.2. Para el caso de mezclas reactivas de gases ideales, esta ecuación se puede expresar como

$$-\left(\frac{\Delta G^\circ}{\bar{R}T}\right)_1 = \ln\left[\frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \left(\frac{p}{p_{\text{ref}}}\right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B}\right] \tag{14.52}$$

Análogamente, la Ec. 14.51 se puede expresar como

$$-\left(\frac{\Delta G^\circ}{\bar{R}T}\right)_2 = \ln\left[\frac{y_M^{\nu_M} y_N^{\nu_N}}{y_A^{\nu_{A'}} y_L^{\nu_L}}\left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{\nu_M + \nu_N - \nu_{A'} - \nu_L}\right] \tag{14.53}$$

En cada una de estas ecuaciones, el término ΔG° se calcula como la variación de la función de Gibbs para la reacción respectiva, considerando cada reactivo y producto por separado a la temperatura T y una presión de 1 atm.

De la Ec. 14.52 se obtiene la constante de equilibrio

$$K_1 = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}}\left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \tag{14.54}$$

y de la Ec. 14.53 se sigue

$$K_2 = \frac{y_M^{\nu_M} y_N^{\nu_N}}{y_A^{\nu_{A'}} y_L^{\nu_L}}\left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{\nu_M + \nu_N - \nu_{A'} - \nu_L} \tag{14.55}$$

Las constantes de equilibrio K_1 y K_2 se pueden determinar de la Tabla A–27 o de una recopilación semejante. Las fracciones molares que aparecen en estas expresiones se deben calcular considerando *todas* las sustancias presentes en el sistema, incluida la sustancia inerte E. Cada fracción molar tiene la forma $y_i = n_i/n$, donde n_i es la cantidad del componente i en la mezcla de equilibrio y

$$n = n_A + n_B + n_C + n_D + n_E + n_L + n_M + n_N \tag{14.56}$$

Los n que figuran en la Ec. 14.56 se pueden expresar en función de dos variables desconocidas aplicando el principio de conservación de la masa a las diversas especies químicas presentes. Por tanto, para una temperatura y presión especificadas, las Ecs. 14.54 y 14.55 dan *dos* ecuaciones con *dos* incógnitas. La composición del sistema en el equilibrio se puede determinar resolviendo estas ecuaciones simultáneamente. Este procedimiento se ilustra en el Ejemplo 14.9.

El procedimiento discutido en esta sección se puede extender a sistemas que involucren varias reacciones simultáneas independientes. El número resultante de expresiones de las constantes de equilibrio simultáneas es igual al número de reacciones independientes. Como estas ecuaciones son no lineales y exigen resolución simultánea, se necesita normalmente utilizar un ordenador.

Ejemplo 14.9

PROBLEMA EL EQUILIBRIO CUANDO SE CONSIDERAN REACCIONES SIMULTÁNEAS

Como resultado de un calentamiento, un sistema compuesto inicialmente de 1 kmol de CO_2, 1/2 kmol de O_2 y 1/2 kmol de N_2 forma una mezcla en equilibrio de CO_2, CO, O_2, N_2 y NO a 3000 K y 1 atm. Determínese la composición de la mezcla de equilibrio.

SOLUCIÓN

Conocido: Un sistema compuesto de cantidades especificadas de CO_2, O_2 y N_2 se calienta hasta 3000 K, a 1 atm, formando una mezcla de equilibrio de CO_2, CO, O_2, N_2 y NO.

Se debe hallar: La composición de equilibrio.

Consideraciones e hipótesis: La mezcla final es una mezcla de gases ideales en equilibrio.

Análisis: La reacción global tiene la forma

[1]

$$1\,CO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 + \tfrac{1}{2}\,N_2 \rightarrow a\,CO + b\,NO + c\,CO_2 + d\,O_2 + e\,N_2$$

Aplicando la conservación de la masa al carbono, oxígeno y nitrógeno, los cinco coeficientes desconocidos pueden ponerse en función de cualquier par de ellos. Seleccionando a y b como incógnitas, resulta la siguiente ecuación ajustada:

$$1\,CO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 + \tfrac{1}{2}\,N_2 \rightarrow a\,CO + b\,NO + (1-a)\,CO_2 + \tfrac{1}{2}(1+a-b)\,O_2 + \tfrac{1}{2}(1-b)\,N_2$$

El número total de moles n en la mezcla formada por los productos es

$$n = a + b + (1-a) + \tfrac{1}{2}(1+a-b) + \tfrac{1}{2}(1-b) = \frac{4+a}{2}$$

En el equilibrio, dos reacciones independientes ligan a los componentes de la mezcla de productos

1. $CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2}O_2$
2. $\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}N_2 \rightleftarrows NO$

Para la primera de estas reacciones, la forma que toma la constante de equilibrio cuando $p = 1$ atm es

$$K_1 = \frac{a\,[\frac{1}{2}(1+a-b)]^{1/2}}{(1-a)}\left[\frac{1}{(4+a)/2}\right]^{1+1/2-1} = \frac{a}{1-a}\left(\frac{1+a-b}{4+a}\right)^{1/2}$$

Análogamente, la constante de equilibrio para la segunda de las reacciones es

$$K_2 = \frac{b}{[\frac{1}{2}(1+a-b)]^{1/2}\,[\frac{1}{2}(1-b)]^{1/2}}\left[\frac{1}{(4+a)/2}\right]^{1+1/2-1/2} = \frac{2b}{[(1+a-b)(1-b)]^{1/2}}$$

A 3000 K, la Tabla A–27 recoge $\log_{10}K_1 = -0{,}485$ y $\log_{10}K_2 = -0{,}913$, resultando $K_1 = 0{,}3273$ y $K_2 = 0{,}1222$. En consecuencia, el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, a y b, que se debe resolver es

$$0{,}3273 = \frac{a}{1-a}\left(\frac{1+a-b}{4+a}\right)^{1/2}, \qquad 0{,}1222 = \frac{2b}{[(1+a-b)(1-b)]^{1/2}}$$

La solución es $a = 0{,}3745$, $b = 0{,}0675$ como se puede comprobar fácilmente. La composición de la mezcla en equilibrio, en kmol por kmol de CO_2 inicialmente presente, es entonces: 0,3745 de CO, 0,0675 de NO, 0,6255 de CO_2, 0,6535 de O_2 y 0,4663 de N_2.

---

[1] Si se alcanzan temperaturas suficientemente altas, el nitrógeno se puede combinar con el oxígeno para formar compuestos como el óxido nítrico. Incluso trazas de óxidos de nitrógeno en los productos de la combustión pueden ser una fuente de contaminación atmosférica.

EQUILIBRIO DE FASES

En esta parte del capítulo se utiliza la condición de equilibrio $dG]_{T,p} = 0$ introducida en la Sec. 14.1 para estudiar el equilibrio de sistemas multifásicos no reactivos. La discusión empieza con el caso elemental del equilibrio entre dos fases de una sustancia pura y posteriormente se dirige hacia el caso general de varios componentes presentes en varias fases.

14.5 EQUILIBRIO ENTRE DOS FASES DE UNA SUSTANCIA PURA

Considérese el caso de un sistema compuesto por dos fases en equilibrio de una sustancia pura. Al estar el sistema en equilibrio, cada fase se encuentra a la misma temperatura y presión. La función de Gibbs del sistema es

$$G = n' \bar{g}'(T,p) + n'' \bar{g}''(T,p) \tag{14.57}$$

donde los símbolos ′ y ″ denotan las fases 1 y 2, respectivamente.

Diferenciando G con T y p constantes

$$dG]_{T,p} = g' \, dn' + \bar{g}'' \, dn'' \tag{14.58}$$

Puesto que la cantidad total de la sustancia pura permanece constante, un aumento en la cantidad presente de una de las fases se debe compensar por una disminución equivalente de la otra. Así, se tiene $dn'' = -dn'$ y la Ec. 14.58 pasa a ser

$$dG]_{T,p} = (\bar{g}' - \bar{g}'') \, dn'$$

En el equilibrio, $dG]_{T,p} = 0$, de manera que

$$\bar{g}' = \bar{g}'' \tag{14.59}$$

En el equilibrio, la función de Gibbs molar de ambas fases es igual.

Ecuación de Clapeyron. La Ec. 14.59 se puede utilizar para deducir la ecuación de *Clapeyron*, obtenida en la Sec. 11.4 por otros medios. Para ambas fases en equilibrio, las variaciones en la presión dependen solamente de las variaciones de la temperatura: $p = p_{\text{sat}}(T)$. Diferenciando la Ec. 14.59 respecto a la temperatura se tiene

$$\frac{\partial \bar{g}'}{\partial T}\Big)_p + \frac{\partial \bar{g}'}{\partial p}\Big)_T \frac{dp_{\text{sat}}}{dT} = \frac{\partial \bar{g}''}{\partial T}\Big)_p + \frac{\partial \bar{g}''}{\partial p}\Big)_T \frac{dp_{\text{sat}}}{dT}$$

Con las Ecs. 11.30 y 11.31, esto se transforma en

$$-\bar{s}' + \bar{v}' \frac{dp_{\text{sat}}}{dT} = -\bar{s}'' + \bar{v}'' \frac{dp_{\text{sat}}}{dT}$$

O, reagrupando

$$\frac{dp_{\text{sat}}}{dT} = \frac{\bar{s}'' - \bar{s}'}{\bar{v}'' - \bar{v}'}$$

Por otro lado, teniendo en cuenta que $\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s}$, la Ec. 14.59 se puede expresar como

$$\bar{h}' - T\bar{s}' = \bar{h}'' - T\bar{s}''$$

o

$$\bar{s}'' - \bar{s}' = \frac{\bar{h}'' - \bar{h}'}{T} \tag{14.60}$$

Combinando resultados, se obtiene la ***ecuación de Clapeyron***

$$\frac{dp_{\text{sat}}}{dT} = \frac{1}{T}\left(\frac{\bar{h}'' - \bar{h}'}{\bar{v}'' - \bar{v}'}\right) \tag{14.61}$$

ecuación de Clapeyron

En el Cap. 11 se proporcionan aplicaciones de la ecuación de Clapeyron.

Se puede obtener fácilmente una forma especial de la Ec. 14.61 para un sistema en equilibrio consistente en una fase condensada y otra de vapor. Si el volumen específico del sólido o líquido, $\bar{v}'$, es despreciable frente al del vapor, $\bar{v}''$, y el vapor se puede considerar un gas ideal $\bar{v}'' = \bar{R}T/p_{\text{sat}}$, la Ec. 14.61 pasa a ser

$$\frac{dp_{\text{sat}}}{dT} = \frac{\bar{h}'' - \bar{h}'}{\bar{R}T^2/p_{\text{sat}}}$$

o

$$\frac{d\ln p_{\text{sat}}}{dT} = \frac{\bar{h}'' - \bar{h}'}{\bar{R}T^2} \tag{14.62}$$

ecuación de Clausius-Clapeyron

Esta es la ***ecuación de Clausius–Clapeyron***. Cabe resaltar la analogía formal entre la Ec. 14.62 y la de van't Hoff (Ec. 14.43b). La ecuación de van't Hoff para el equilibrio químico es la equivalente a la ecuación de Clausius–Clapeyron para el equilibrio de fases.

14.6 EQUILIBRIO EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES Y MULTIFÁSICOS

En esta sección se considera el equilibrio de sistemas que involucran varias fases, cada una de ellas con un cierto número de componentes presentes. El resultado principal es la regla de las fases de Gibbs, que impone limitaciones importantes al equilibrio de los sistemas multifásicos y multicomponentes.

14.6.1 POTENCIAL QUÍMICO Y EQUILIBRIO DE FASES

La Fig. 14.1 muestra un sistema compuesto por dos componentes A y B en *dos* fases 1 y 2 a la misma temperatura y presión. Aplicando la Ec. 14.10 a cada fase

$$\begin{aligned} dG'\big]_{T,p} &= \mu'_{\text{A}}\, dn'_{\text{A}} + \mu'_{\text{B}}\, dn'_{\text{B}} \\ dG''\big]_{T,p} &= \mu''_{\text{A}}\, dn''_{\text{A}} + \mu'_{\text{B}}\, dn''_{\text{B}} \end{aligned} \tag{14.63}$$

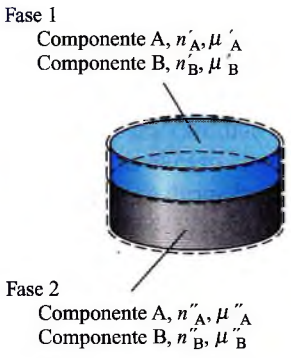


Figura 14.1 Sistema compuesto por dos componentes en dos fases.

donde, como antes, las primas identifican las fases.

Cuando se transfiere materia entre las dos fases, en ausencia de reacciones químicas las cantidades totales de A y B deben permanecer constantes. Así, el aumento en la cantidad presente en una fase debe compensarse con una disminución equivalente en la otra fase. Es decir

$$dn''_A = -dn'_A, \qquad dn''_B = -dn'_B \tag{14.64}$$

Con las Ecs. 14.63 y 14.64 el cambio en la función de Gibbs del sistema es

$$\begin{aligned} dG]_{T,p} &= dG']_{T,p} + dG'']_{T,p} \\ &= (\mu'_A - \mu''_A)\, dn'_A + (\mu'_B - \mu''_B)\, dn'_B \end{aligned} \tag{14.65}$$

Puesto que μ'_A y μ'_B son independientes, se sigue de $dG]_{T,p} = 0$ que los términos entre paréntesis valen cero, resultando

$$\mu'_A = \mu''_A \qquad \text{y} \qquad \mu'_B = \mu''_B \tag{14.66}$$

En el equilibrio, el potencial químico de cada componente es idéntico en ambas fases.

El significado del potencial químico en el equilibrio de fases se puede dilucidar reconsiderando el sistema de la Fig. 14.1 en el caso particular en que el potencial químico del componente B es igual en ambas fases: $\mu'_B = \mu''_B$. Con esta restricción, la Ec. 14.65 se reduce a

$$dG]_{T,p} = (\mu'_A - \mu''_A) dn'_A$$

Cualquier proceso espontáneo del sistema a temperatura y presión constantes debe ser tal que la función de Gibbs disminuya: $dG]_{T,p} < 0$. Por tanto, con la expresión anterior se tiene

$$(\mu'_A - \mu''_A)\, dn'_A < 0$$

Consecuentemente,

- cuando el potencial químico de A es mayor en la fase 1 que en la fase 2 ($\mu'_A > \mu''_A$), sucederá que $dn'_A < 0$. Es decir, la sustancia A pasa de la fase 1 a la fase 2.
- cuando el potencial químico de A es mayor en la fase 2 que en la fase 1 ($\mu''_A > \mu'_A$), se sigue que $dn'_A > 0$. Es decir, la sustancia A pasa de la fase 2 a la fase 1.

En el equilibrio, los potenciales químicos son iguales, ($\mu'_A = \mu''_A$), y no hay transferencia neta de A entre ambas fases.

Con este razonamiento se ve que el potencial químico se puede considerar como una medida de la *tendencia de escape* de un componente. Si su potencial químico no es igual en ambas fases, habrá una tendencia, para ese componente, a pasar de la fase de mayor potencial químico a la de menor potencial químico. Cuando el potencial químico es igual en ambas fases, no hay tendencia a la transferencia neta entre fases.

En el Ejemplo 14.10 aplicamos los principios del equilibrio de fases para proporcionar una base fundamentada para el modelo introducido en la Sec. 12.5.3 para aire húmedo en contacto con agua líquida.

Ejemplo 14.10

PROBLEMA EQUILIBRIO DEL AIRE HÚMEDO EN CONTACTO CON AGUA LÍQUIDA

Un sistema cerrado a la temperatura de 21°C y la presión de 1 atm está compuesto de una fase líquida de agua pura en equilibrio con una fase gaseosa compuesta de vapor de agua y aire seco. Determine la desviación, en porcentaje, de la presión parcial del vapor de agua respecto de su presión de saturación a 21°C.

SOLUCIÓN

Conocido: Una fase de agua líquida pura se encuentra en equilibrio con *aire húmedo* a 21°C y 1 atm.

Se debe hallar: El porcentaje de desviación de la presión parcial del vapor de agua en el aire húmedo respecto de la presión de saturación del agua a 21°C.

Datos conocidos y diagramas:

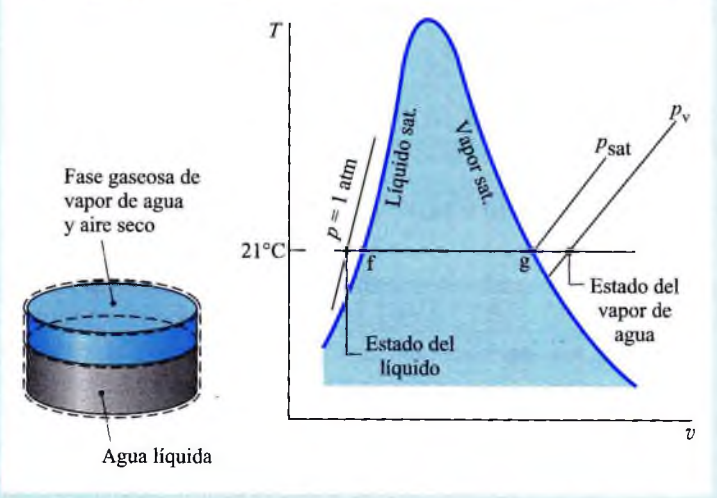


Figura E.14.10

Consideraciones e hipótesis:

1. La fase gaseosa se puede modelar como una mezcla de gases ideales.
2. La fase líquida es solamente agua pura.

Análisis: En el equilibrio de fases, el potencial químico del agua debe ser igual en ambas fases, $\mu_l = \mu_v$, donde μ_l y μ_v son, respectivamente, los potenciales químicos del agua en la fase líquida y del vapor de agua en la fase gaseosa.

El potencial químico μ_l es la función molar de Gibbs para el agua líquida pura (Ec. 14.12)

$$\mu_l = \bar{g}(T, p)$$

Puesto que se considera que la fase de vapor forma una mezcla de gases ideales, el potencial químico μ_v es igual a la función molar de Gibbs evaluada a la temperatura T y a la presión parcial p_v del vapor de agua (Ec. 14.16)

$$\mu_v = \bar{g}\,(T, p_v)$$

Para el equilibrio de fases, $\mu_l = \mu_v$, o

$$\bar{g}(T, p_v) = \bar{g}(T, p)$$

Con $\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s}$, esta igualdad se puede expresar alternativamente como

$$\bar{h}(T, p_v) - T\bar{s}(T, p_v) = \bar{h}(T, p) - T\bar{s}(T, p)$$

El vapor de agua se considera como un gas ideal. Por tanto, su entalpía viene dada, aproximadamente, por el valor de saturación del vapor a la temperatura T

$$\bar{h}(T, p_v) \approx \bar{h}_g$$

Además, con la Ec. 6.21b, la diferencia entre la entropía específica del vapor de agua y la del correspondiente estado de vapor saturado es

$$\bar{s}(T, p_v) - \bar{s}_g(T) = -\bar{R} \ln \frac{p_v}{p_{sat}}$$

o

$$\bar{s}(T, p_v) = \bar{s}_g(T) - \bar{R} \ln \frac{p_v}{p_{sat}}$$

donde p_{sat} es la presión de saturación a la temperatura T.

Con la Ec. 3.13, la entalpía del líquido es aproximadamente

$$\bar{h}(T, p) \approx \bar{h}_f + \bar{v}_f (p - p_{sat})$$

donde $\bar{v}_f$ y $\bar{h}_f$ son los valores del volumen específico y de la entalpía específica del líquido saturado a la temperatura T. Además, según la Ec. 6.7

$$\bar{s}(T, p) \approx \bar{s}_f(T)$$

donde $\bar{s}_f$ es la entropía específica del líquido saturado a la temperatura T.

Reagrupando las expresiones anteriores, se tiene

$$\bar{h}_g - T\left(\bar{s}_g - \bar{R} \ln \frac{p_v}{p_{sat}}\right) = \bar{h}_f + \bar{v}_f (p - p_{sat}) - T\bar{s}_f$$

o

$$\bar{R}T \ln \frac{p_v}{p_{sat}} = \bar{v}_f (p - p_{sat}) - \underline{[(\bar{h}_g - \bar{h}_f) - T(\bar{s}_g - \bar{s}_f)]}$$

El término subrayado desaparece por la Ec. 14.60, quedando

$$\ln \frac{p_v}{p_{sat}} = \frac{\bar{v}_f (p - p_{sat})}{\bar{R}T} \qquad \text{o} \qquad \frac{p_v}{p_{sat}} = \exp \frac{\bar{v}_f (p - p_{sat})}{\bar{R}T}$$

Con los datos de la Tabla A–2 a 21°C: $v_f = 1{,}002 \times 10^{-3}$ m³/kg y $p_{sat} = 0{,}0249$ bar = 0,0246 atm, se tiene

$$\frac{\bar{v}_f (p - p_{sat})}{\bar{R}T} = \frac{1{,}002 \times 10^{-3}\ \text{m}^3/\text{kg}\ (1 - 0{,}0246)\text{atm}\left|\dfrac{1{,}0132\ \text{bar}}{1\ \text{atm}} \cdot \dfrac{10^2\ \text{kJ/m}^3}{\text{bar}}\right|}{\left(\dfrac{8{,}314\ \text{kJ}}{18{,}02\ \text{kg} \cdot \text{K}}\right)(294\ \text{K})} = 7{,}3 \times 10^{-4}$$

Finalmente

$$\frac{p_v}{p_{sat}} = \exp\left(7{,}3 \times 10^{-4}\right) = 1{,}00073$$

Expresándolo como porcentaje, la desviación de p_v respecto de p_{sat} es

2 $$\left(\frac{p_v - p_{sat}}{p_{sat}}\right)(100) = (1{,}00073 - 1)(100) = 0{,}073\,\%$$

---

1 En el equilibrio de fases habría una pequeña, pero finita, concentración de aire en el agua en fase líquida. Sin embargo, esta pequeña cantidad de aire disuelto se ignora en el desarrollo seguido aquí.

1 La desviación de p_v respecto de p_g es despreciable en las condiciones especificadas. Esto indica que a las temperaturas y presiones habituales el equilibrio entre agua líquida y vapor de agua no queda apenas alterado por la presencia de aire seco. Por tanto, la presión parcial del vapor de agua se puede tomar igual a la presión de saturación del agua a la temperatura del sistema. Este modelo, introducido en la Sec. 12.5.3, se usa ampliamente en el Cap. 12.

14.6.2 LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

Los requisitos para el equilibrio de un sistema compuesto por dos componentes y dos fases, dado por las Ecs. 14.66, se puede ampliar con análogos razonamientos a sistemas multicomponentes y multifásicos no reactivos. En el equilibrio, el potencial químico de cada componente debe ser igual en todas las fases. Para el caso de C componentes presentes en F fases se tiene, por tanto, el siguiente conjunto de $C(F-1)$ ecuaciones:

$$C\begin{cases} \overbrace{\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \ldots = \mu_1^F}^{F-1} \\ \mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3 = \ldots = \mu_2^F \\ \vdots \\ \mu_C^1 = \mu_C^2 = \mu_C^3 = \ldots = \mu_C^F \end{cases} \tag{14.67}$$

donde μ_i^j representa el potencial químico del componente i en la fase j. Este conjunto de ecuaciones proporciona la base de la *regla de las fases de Gibbs*, que permite la determinación del número de propiedades *intensivas independientes* que se pueden especificar arbitrariamente para fijar el estado *intensivo* del sistema. El número de propiedades intensivas independientes se denomina ***grados de libertad*** (o la *varianza*).

grados de libertad

Puesto que el potencial químico es una propiedades intensiva, su valor depende de las proporciones relativas de los componentes presentes y no de sus cantidades absolutas. En otras palabras, en una fase determinada que contiene C componentes a la temperatura T y a la presión p, el potencial químico está determinado por las *fracciones molares* de los componentes presentes y no por los respectivos valores de n. Sin embargo, como las fracciones molares suman la unidad, sólo $C-1$ fracciones molares pueden ser independientes como máximo. Así, para un sistema con C componentes hay como máximo $C-1$ fracciones mo-

lares para cada fase que son variables independientes. Para F fases, por tanto, hay como mucho $F(C-1)$ fracciones molares como variables independientes. Además, la temperatura y la presión, que son idénticas en cada fase, son dos propiedades intensivas independientes adicionales, lo que da un máximo de $F(C-1)+2$ propiedades intensivas independientes para el sistema. Pero debido a las $C(F-1)$ condiciones de equilibrio representadas por las Ecs. 14.67, el número de propiedades intensivas que se pueden variar libremente, en suma, el número de grados de libertad L, es

regla de las fases de Gibbs

$$L = [F(C-1)+2] - C(F-1) = C - F + 2 \tag{14.68}$$

que es la ***regla de las fases de Gibbs***.

En la Ec. 14.68, L es el número de propiedades intensivas que se pueden especificar arbitrariamente y que se deben definir para fijar el estado intensivo de un sistema no reactivo en equilibrio. ***Por Ejemplo...*** podemos aplicar la regla de las fases de Gibbs a una solución líquida de agua y amoníaco como la considerada en la discusión sobre la refrigeración por absorción (Sec. 10.5). Esta solución incluye dos componentes y una fase: $C = 2$ y $F = 1$. La Ec. 14.68 da $L = 3$, de manera que el estado intensivo está fijado por los valores de *tres* propiedades intensivas, como la temperatura, la presión y la fracción molar del amoníaco (o del agua). ▲

La regla de las fases resume limitaciones importantes sobre varios tipos de sistemas. Por ejemplo, para un sistema con un solo componente como el agua, $C = 1$ y la Ec. 14.68 se convierte en

$$L = 3 - F \tag{14.69}$$

- El número mínimo de fases es uno. En este caso $F = 1$ y la Ec. 14.69 da $L = 2$. Es decir, para fijar el estado intensivo del sistema hay que especificar *dos* propiedades intensivas. Esta necesidad nos es familiar por el uso de las tablas del vapor y de otras tablas de propiedades similares. Por ejemplo, para obtener en las tablas el valor de las propiedades del vapor sobrecalentado es necesario dar valores de *cualquier par* de las propiedades tabuladas, como pueden ser T y p.
- Cuando dos fases están presentes en un sistema unicomponente, $C = 1$ y $F = 2$. La Ec. 14.69 da $L = 1$. Es decir, el estado intensivo queda determinado por el valor de una sola propiedad intensiva. Por ejemplo, los estados intensivos de las fases separadas de una mezcla en equilibrio de agua líquida y vapor de agua están completamente determinados especificando la temperatura.
- El valor mínimo permisible para los grados de libertad es cero: $L = 0$. Para un sistema unicomponente, la Ec. 14.69 muestra que éste corresponde a $F = 3$, un sistema trifásico. Así, *tres* es el número máximo de fases diferentes de un componente puro que pueden coexistir en equilibrio. Puesto que no hay grados de libertad, tanto la temperatura como la presión están fijados en el equilibrio. Por ejemplo, sólo hay una temperatura (0,01°C) y una única presión (0,6113 kPa ó 0,006 atm), para las que el hielo, el agua líquida y el vapor de agua están en equilibrio.

La regla de las fases dada aquí debe modificarse para aplicarla a sistemas en que ocurran reacciones químicas. Por otra parte, el sistema de ecuaciones, Ecs. 14.67, que da las restricciones sobre el equilibrio de fases a temperatura y presión determinadas se puede expresar alternativamente en términos de las funciones molares parciales de Gibbs, las fugacidades y las actividades, todas ellas introducidas en la Sec. 11.9. Para utilizar tales ex-

presiones en la determinación de la composición de equilibrio de las distintas fases presentes dentro de un sistema, se requiere un modelo para cada fase que permita calcular las magnitudes relevantes —potenciales químicos, fugacidades, etc.— de los componentes en función de las propiedades del sistema que puedan ser determinadas. Por ejemplo, una fase gaseosa se puede modelar como una mezcla de gases ideales o, a presiones más altas, como una solución ideal.

14.7 RESUMEN DEL CAPÍTULO Y GUÍA PARA EL ESTUDIO

En este capítulo hemos estudiado el equilibrio químico y el equilibrio de fases. El capítulo empieza desarrollando los criterios para el equilibrio e introduciendo el potencial químico. En la segunda parte del capítulo estudiamos el equilibrio químico de las mezclas de gases ideales utilizando el concepto de constante del equilibrio. Utilizamos también el balance de energía y determinamos la temperatura de equilibrio de llama como una aplicación. La parte final del capítulo trata del equilibrio de fases, incluidos sistemas multicomponentes y multifases y la regla de las fases de Gibbs.

La siguiente lista proporciona una guía de estudio para este capítulo. Cuando se hayan completado el estudio del texto y los ejercicios de fin de capítulo, el estudiante deberá ser capaz de:

- escribir el significado de los conceptos listados al margen del texto del capítulo y entender cada uno de los conceptos relacionados. El subconjunto de conceptos clave listados aquí resulta de particular importancia.
- aplicar la ecuación de la constante de equilibrio, Ec. 14.35, para determinar la tercera magnitud cuando sean conocidas *cualesquiera otras dos* entre temperatura, presión y composición de equilibrio de una mezcla de gases ideales.
- emplear los conceptos de equilibrio químico con el balance de energía, incluida la determinación de la temperatura de equilibrio de llama.
- aplicar la Ec. 14.43b, ecuación de van´t Hoff, para determinar la entalpía de reacción cuando se conoce la constante de equilibrio y viceversa.
- aplicar la regla de las fases de Gibbs.

función de Gibbs
criterio de equilibrio
potencial químico
ecuación del equilibrio de reacción
constante de equilibrio
regla de las fases de Gibbs

Cuestiones para reflexionar

1. ¿Por qué es una ventaja utilizar la función de Gibbs cuando se estudia el equilibrio químico y de fases?
2. Para aplicar la Ec. 14.6 al equilibrio, ¿debe alcanzarse dicho equilibrio en condiciones de T y p dadas?
3. Demuestra que $(d\Psi)_{T,V} = 0$ es un criterio de equilibrio correcto, donde $\Psi = U - TS$ es la *función de Helmholtz*.
4. Una mezcla de 1 kmol de CO y 1/2 kmol de O_2 se mantiene a temperatura y presión ambientes. Al cabo de 100 h se ha formado sólo una cantidad insignificante de CO_2. ¿Por qué?
5. ¿Por qué puede tratarse al oxígeno contenido en un depósito de acero como *inerte* en un análisis termodinámico aun cuando el hierro se oxida en presencia de oxígeno?

6. En $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$, ¿cuál es el efecto de la presión sobre la composición de equilibrio?
7. El valor de $\log_{10}K$ aumenta con el incremento de temperatura en cada una de las reacciones listadas en la Tabla A-27. ¿Qué significa esto?
8. El valor de la constante de equilibrio K a 298 K que se recoge para cada una de las reacciones listadas en la Tabla A-27 es relativamente pequeño. ¿Qué significa esto?
9. Si se mantuviera un sistema que contiene CO_2 y H_2O a T y p constantes, ¿cuáles *podrían* ser las especies químicas presentes en el equilibrio químico?
10. Propón un método de cálculo para el potencial químico de los componentes de una mezcla apoyándote en la Ec. 14.12 junto con consideraciones sobre el equilibrio de fase.
11. La nota 1 del Ej. 14.10 menciona que una pequeña cantidad de aire podría estar disuelta en la fase líquida. ¿Qué sucederá con los potenciales químicos del aire en las fases líquida y gaseosa en el caso del equilibrio?
12. El agua puede existir en un cierto número de fases sólidas diferentes. ¿Pueden coexistir en equilibrio la fase líquida, la fase vapor y dos fases de hielo?

Problemas

Cálculos con la constante de equilibrio

14.1 Determine la variación en la función de Gibbs, $\Delta G°$ a 25°C, en kJ/kmol, para la reacción

$$CH_4(g) + 2O_2 \rightleftarrows CO_2 + 2H_2O(g)$$

utilizando:

(a) Datos de la función de Gibbs de formación.

(b) Datos de la entalpía de formación y de la entropía absoluta.

14.2 Calcule la constante de equilibrio, expresada como $\log_{10}K$, para $CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2}O_2$ a **(a)** 500 K, **(b)** 1800°R. Compare con los valores de la Tabla A–27.

14.3 Calcule la constante de equilibrio, expresada como $\log_{10}K$, para la reacción *agua-gas* $CO + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2 + H_2$ a **(a)** 298 K, **(b)** 1000 K. Compare con los valores de la Tabla A–27.

14.4 Calcule la constante de equilibrio, expresada como $\log_{10}K$, para $H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2}O_2$ a **(a)** 298 K, **(b)** 3600°R. Compare con los valores de la Tabla A–27.

14.5 Utilizando los datos de la Tabla A–27, determine $\log_{10}K$ a 2500 K para

(a) $H_2O \rightleftarrows H_2 \frac{1}{2}O_2$

(b) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows H_2O$

(c) $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$

14.6 Considere las reacciones

1. $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2$
2. $2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$
3. $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$

Demuestre que $K_1 = (K_3/K_2)^{1/2}$.

14.7 Considere las reacciones

1. $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$
2. $CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2}O_2$
3. $H_2O \rightleftarrows H_2 \frac{1}{2}O_2$

(a) Demuestre que $K_1 = K_2/K_3$.

(b) Calcule $\log_{10}K_1$ a 298 K y 1 atm utilizando la expresión del apartado (a) junto con los datos de la Tabla A–27.

(c) Compruebe el valor de $\log_{10}K_1$ obtenido en el apartado (b) aplicando la Ec. 14.31 a la reacción 1.

14.8 Determine para cada una de las reacciones siguientes la composición de equilibrio:

(a) Un kmol de N_2O_4 se disocia formando una mezcla de gases ideales en equilibrio de N_2O_4 y NO_2 a 25°C y 1 atm. Determine la composición de equilibrio. Para $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$, $\Delta G° = 5400$ kJ/kmol a 25°C.

(b) Un kmol de CH_4 se disocia formando una mezcla de gases ideales en equilibrio de CH_4, H_2 y C a 1000 K y 5 atm. Determine la composición de equilibrio. Para $C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$, $\log_{10}K = 1{,}011$ a 1000 K

14.9 Calcule el alcance de la disociación en los siguientes casos. Un kmol de H_2O se disocia formando una mezcla en equilibrio de H_2O, H_2 y O_2 a 2615°C y 1,25 atm. Un kmol de CO_2 se disocia formando una mezcla en equilibrio de CO_2, CO y O_2 a la misma temperatura y presión.

14.10 Un kmol de CO_2 se disocia formando una mezcla en equilibrio de CO_2, CO y O_2 a temperatura T y presión p.

(a) Represente la cantidad de CO, en kmol, presente para T = 3000 K y la presión variando desde 1 a 10 atm.

(b) Represente la cantidad de CO, en kmol, presente para p = 1 atm y T variando desde 2000 a 3500 K.

14.11 Un kmol de agua junto con x kmol de N_2 (inerte) presente se disocia para formar una mezcla en equilibrio de H_2O, H_2 y O_2, a 2727°C y presión de 1 atm. Represente la cantidad de H_2 presente en la mezcla en equilibrio, en kmol, en función de x que varía de 0 a 2.

14.12 Una mezcla equimolar de CO y O_2 reacciona formando una mezcla en equilibrio de CO_2, CO y O_2 a 3000 K. Determine el efecto de la presión sobre la composición de la mezcla en equilibrio. ¿La disminución de la presión a temperatura constante aumentará o disminuirá la cantidad presente de CO_2? Explíquelo.

14.13 Una mezcla equimolar de CO y H_2O(g) reacciona para formar una mezcla en equilibrio de CO_2, CO, H_2O y H_2 a 1727°C y 1 atm.

(a) ¿La disminución de la temperatura aumentará o disminuirá la cantidad presente de H_2? Explíquelo.

(a) ¿La disminución de la presión manteniendo fija la temperatura aumentará o disminuirá la cantidad presente de H_2? Explíquelo.

14.14 Dos kmol de CO_2 se disocian formando una mezcla en equilibrio de CO_2, CO y O_2 en la cual hay presentes 1,8 kmol de CO_2. Represente la temperatura de la mezcla en el equilibrio, en K, frente a la presión p si ésta varía entre 0,5 y 10 atm.

14.15 Un kmol de CO y 1 kmol de O_2 reaccionan formando una mezcla en equilibrio a 3000 K compuesta por CO_2, CO y O_2 en la cual hay presentes 0,807 kmol de CO_2. Determine la presión en atm.

14.16 En un recipiente que contiene inicialmente 1 kmol de CO y 4,76 kmol de aire seco se forma una mezcla en equilibrio de CO_2, CO, O_2 y N_2 a 3000 K y 1 atm. Calcule la composición de equilibrio.

14.17 En un recipiente que contiene inicialmente 1 kmol de O_2, 2 kmol de N_2 y 1 kmol de Ar se forma una mezcla en equilibrio de O_2, N_2, NO y Ar a 2727°C y 1 atm. Determine la composición de equilibrio.

14.18 Una mezcla gaseosa de composición molar 20% de CO_2, 40% de CO y 40% de O_2 entra en un intercambiador de calor y se calienta a presión constante. Una mezcla de CO_2, CO y O_2 en equilibrio sale a 3000 K y 1,5 bar. Determine la composición molar de la mezcla saliente.

14.19 Calcule la temperatura, en K, a la cual el 9% del hidrógeno diatómico (H_2) se disocia en hidrógeno monoatómico (H) a una presión de 10 atm. Para un mayor porcentaje de H_2 a la misma presión, ¿será mayor o menor la temperatura? Explíquelo.

14.20 En un recipiente que contiene inicialmente 1 kmol de H_2O(g) y x kmol de N_2 se forma una mezcla en equilibrio a 3143°C y 1 atm compuesta por H_2O(g), H_2, O_2 y N_2, en la que hay presentes 0,5 kmol de H_2O(g). Determine x.

14.21 En un intercambiador de calor entra aire seco y sale una mezcla en equilibrio de N_2, O_2 y NO a 3882°F y 1 atm. Determine la fracción molar del NO en la mezcla saliente. ¿Esta cantidad aumentará o disminuirá si la temperatura disminuye a presión fija? Explíquelo.

14.22 Se quema metano con el 90% del aire estequiométrico, formándose una mezcla en equilibrio de CO_2, CO, H_2O(g), H_2 y N_2 a 1000 K y 1 atm. Determine la composición de la mezcla en equilibrio, por kmol de mezcla.

14.23 Se quema octano con aire y se forma una mezcla en equilibrio de CO_2, H_2, CO, H_2O(g) y N_2 a 1700 K y 1 atm. Calcule la composición de los productos, en kmol por kmol de combustible, con un dosado relativo de 1,2.

14.24 Gas acetileno (C_2H_2) entra a 25°C y 1 atm en un reactor que opera estacionariamente y se quema con un 40% de exceso de aire que entra a 25°C, 1 atm y 80% de humedad relativa. Una mezcla en equilibrio de CO_2, H_2O, O_2, NO y N_2 sale a 2200 K y 0,9 atm. Calcule la composición de la mezcla saliente, por kmol de C_2H_2 entrando.

14.25 En un recipiente que contiene inicialmente 2 kmol de N_2 y 1 kmol de O_2 se forma una mezcla en equilibrio a 1 atm compuesta por N_2, O_2 y NO. Represente la cantidad formada de NO frente a la temperatura en el intervalo 2000 K $\leq T \leq$ 3500 K.

Equilibrio químico y balance de energía

14.26 En un intercambiador de calor que opera estacionariamente entra dióxido de carbono gaseoso a 25°C y 5,1 atm, y sale una mezcla en equilibrio de CO_2, CO y O_2 a 2527°C y 5 atm. Calcule, por kmol de CO_2 entrando:

(a) La composición de la mezcla que sale.

(b) El calor cedido a la corriente de gas, en kJ.

Las contribuciones de las energías cinética y potencial pueden despreciarse.

14.27 En un intercambiador de calor que opera estacionariamente entra vapor de agua saturada a 15 llbf/in^2. Una mezcla en equilibrio de $H_2O(g)$, H_2 y O_2 sale a 4040°F y 1 atm. Calcule, por kmol de vapor que entra:

(a) La composición de la mezcla saliente.

(b) El calor transferido a la corriente circulante, en kJ.

Las contribuciones de las energías cinética y potencial pueden despreciarse.

14.28 En un reactor que opera estacionariamente entra carbón a 25°C y 1 atm, y se quema con oxígeno que entra a 127°C y 1 atm. Ambas corrientes tienen flujos molares iguales. Una mezcla en equilibrio de CO_2, CO y O_2 sale a 2727°C y 1 atm. Calcule, por kmol de carbono:

(a) La composición de la mezcla saliente.

(b) El calor intercambiado entre el reactor y su entorno, en kJ.

Las contribuciones de las energías cinética y potencial pueden despreciarse

14.29 En un reactor que opera estacionariamente entra propano gaseoso a 25°C y 1 atm y se quema con el 80% del aire estequiométrico que entra de forma separada a 25°C y 1 atm. Sale una mezcla en equilibrio de CO_2, CO, $H_2O(g)$, H_2 y N_2 a 1227°C y 1 atm. Calcule el calor intercambiado entre el reactor y su entorno, en kJ, por kmol de propano circulante. Las contribuciones de las energías cinética y potencial pueden despreciarse.

14.30 Un kmol de CO_2 inicialmente a 25°C y 1 atm se calienta a presión constante hasta que alcanza un estado final consistente en una mezcla en equilibrio de CO_2, CO y O_2 en la que la cantidad presente de CO_2 es 0,422 kmol. Determine el calor transferido y el trabajo, en kJ.

14.31 En un reactor adiabático que opera estacionariamente entra metano a 25°C y 1 atm y se quema con el 90% del aire estequiométrico que entra por separado a 25°C y 1 atm. Los productos salen a 1 atm como una mezcla en equilibrio de CO_2, CO, $H_2O(g)$, H_2 y N_2. Calcule la temperatura de los productos salientes, en K. Las contribuciones de las energías cinética y potencial son despreciables.

14.32 En un reactor adiabático que opera estacionariamente entra hidrógeno gaseoso (H_2) a 25°C y 1 atm y reacciona con el 250% de exceso de oxígeno que entra a 227°C y 1 atm. Los productos de la combustión salen a 1 atm. Calcule la temperatura de los productos, en *K*, si:

(a) La combustión es completa.

(b) Sale una mezcla en equilibrio de H_2O, H_2 y O_2.

Se desprecian los efectos de las energías cinética y potencial.

14.33 En un reactor adiabático entra monóxido de carbono a 25°C y 1 atm y se quema con oxígeno en exceso que entra a las mismas temperatura y presión. Los productos salen a 2950 K y 1 atm como una mezcla en equilibrio de CO_2, CO y O_2. Determine el porcentaje de exceso de oxígeno. Las contribuciones de las energías cinética y potencial son despreciables.

14.34 En un reactor adiabático que opera estacionariamente entra metano a 25°C y 1 atm y se quema con oxígeno que entra a 127°C y 1 atm. Una mezcla en equilibrio de CO_2, CO, O_2 y $H_2O(g)$ sale a 3250 K y 1 atm. Calcule el oxígeno que entra al reactor, en kmol por kmol de metano. Se desprecian las energías cinética y potencial.

14.35 En un reactor adiabático que opera estacionariamente entra gas metano a 25°C y 1 atm, y se quema con x veces la cantidad de aire estequiométrico ($x \geq 1$) que entra a las mismas temperatura y presión. Sale una mezcla en equilibrio de CO_2, CO, O_2 y N_2 a 1 atm. Calcule la temperatura de la mezcla saliente, en K, como función de x para valores entre 1 y 4. Las contribuciones de las energías cinética y potencial son despreciables.

14.36 Una mezcla compuesta por 1 kmol de monóxido de carbono, 0,5 kmol de oxígeno (O_2), y 1,88 kmol de nitrógeno (N_2), inicialmente a 227°C y 1 atm, reacciona en un recipiente cerrado, rígido y adiabático, formando una mezcla en equilibrio de CO_2, CO, O_2 y N_2. Calcule la presión final de equilibrio, en atm.

14.37 Una mezcla compuesta por 1 kmol de CO y la cantidad estequiométrica de aire, inicialmente a 60°C y 1 atm, reacciona en un depósito cerrado, rígido y adiabático, formando una mezcla en equilibrio. Un análisis de los productos indica que hay presentes 0,808 kmol de CO_2, 0,192 kmol de CO y 0,096 kmol de O_2. La temperatura medida en la mezcla final es 2465°C. Determine la coherencia de estos datos.

14.38 Para cada uno de los casos del problema 14.32, determine la entropía generada, en kJ/K por kmol de H_2 entrando. ¿Qué se puede concluir acerca de la posibilidad de alcanzar la combustión completa?

Empleo de la ecuación de van't Hoff. Ionización

14.39 Estimar la entalpía de reacción para $CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2} O_2$ a 2000 K, en kJ/kmol, utilizando la ecuación de van't Hoff y los datos de la constante de equilibrio. Compare el resultado con el valor obtenido con los datos de entalpías.

14.40 Estime la constante de equilibrio para $CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2} O_2$ a 2800 K, utilizando la constante de equilibrio a 2000 K de la Tabla A–27 conjuntamente con la ecuación de van't Hoff y los datos de entalpías. Compare con el valor tabulado en la Tabla A–27.

14.41 A 25°C, $\log_{10}K = 8{,}9$ para $C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$. Suponiendo que la entalpía de reacción no varíe mucho con la temperatura, estime el valor del $\log_{10}K$ a 500°C.

14.42 Si las constantes de equilibrio de ionización para $Cs \rightleftarrows Cs^+ + e^-$ a 1600 y 2000 K son $K = 0{,}78$ y $K = 15{,}63$, respectivamente, calcule la entalpía de ionización, en kJ/kmol, a 1800 K utilizando la ecuación de van't Hoff.

14.43 Una mezcla en equilibrio a 2000 K y 1 atm contiene Cs, Cs^+ y e^-. Determine el porcentaje de ionización del cesio, para 1 kmol de Cs presente inicialmente. A 2000 K, la constante de equilibrio para $Cs \rightleftarrows Cs^+ + e^-$ es $K = 15{,}63$.

14.44 Una mezcla en equilibrio a 18 000°R está compuesta por Ar, Ar^+ y e^-. Sobre 1 lbmol del argón neutro presente inicialmente, calcule el porcentaje de ionización del argón para una presión entre 0,01 0,05 atm. A 18 000°R, la constante de equilibrio para $Ar \rightleftarrows Ar^+ + e^-$ es $K = 4{,}2 \times 10^{-4}$.

14.45 A 2000 K y una presión p, 1 kmol de Na se ioniza formando una mezcla en equilibrio de Na, Na^+ y e^- en la que hay presentes x kmol de Na. Calcule p, en atm, para x que varía entre 0,2 y 0,3 kmol. A 2000 K, la constante de equilibrio para $Na \rightleftarrows Na^+ + e^-$ es $K = 0{,}668$.

14.46 A 12 000 K y 6 atm, 1 kmol de N se ioniza formando una mezcla en equilibrio de N, N^+ y e^- en la que hay presente una cantidad de N de 0,95 kmol. Determine la constante de equilibrio para $N \rightleftarrows N^+ + e^-$.

Análisis con reacciones simultáneas

14.47 Se quema butano con el 100% de exceso de aire se forma una mezcla en equilibrio a 1400 K y 20 atm compuesta por CO_2, O_2, $H_2O(g)$, N_2, NO y NO_2. Determine la ecuación ajustada de la reacción. Para $N_2 + 2O_2 \rightleftarrows 2NO_2$ a 1400 K, $K = 8{,}4 \times 10^{-10}$.

14.48 Un kmol de $H_2O(g)$ se disocia para formar una mezcla en equilibrio a 2800 K y 1 atm, consistente en $H_2O(g)$, H_2, O_2 y OH. Determine la composición de equilibrio.

14.49 En un intercambiador de calor que opera en estado estacionario entra vapor y sale una mezcla en equilibrio de $H_2O(g)$, H_2, O_2, H y OH a temperatura T y 1 atm. Determine la composición molar de la mezcla en equilibrio a la salida si

(a) $T = 2800$ K.

(b) $T = 3000$ K.

Equilibrio de fases

Utilice valores tabulados de propiedades para una mezcla bifásica de agua líquido–vapor a 100°C, para mostrar que las funciones de Gibbs específicas de líquido saturado y de vapor saturado son iguales. Repita para una mezcla bifásica líquido–vapor del Refrigerante 134a a 20°C.

14.50 Un sistema cerrado a 20°C y 1 atm está compuesto por una fase líquida de agua pura y otra gaseosa compuesta de vapor de agua y aire seco. Determine, en porcentaje, la separación de la presión parcial del vapor de agua respecto de la presión de saturación del agua pura a 20°C.

14.51 Utilice la ecuación de Clapeyron para resolver los siguientes problemas del Cap. 11: **(a)** 11.25, **(b)** 11.28.

14.52 Un sistema aislado tiene dos fases, designadas por A y B. Cada una de ellas contiene las mismas dos sustancias, designadas por 1 y 2. Demuestre que las siguientes condiciones son necesarias para el equilibrio.

1. Ambas fases tienen la misma temperatura, $T_A = T_B$.
2. Ambas fases tienen la misma presión, $p_A = p_B$.
3. El potencial químico de cada componente tiene el mismo valor en ambas fases, $\mu_1^A = \mu_1^B$, $\mu_2^A = \mu_2^B$.

14.53 Un sistema aislado tiene dos fases, denotadas por A y B. Cada una de ellas contiene las dos mismas sustancias, denotadas por 1 y 2. Las fases están separadas por una pared *fina* permeable sólo a la sustancia 2 y que se puede desplazar libremente. ¿Cuáles son las condiciones necesarias para el equilibrio?

14.54 En relación al problema 14.53, sea cada fase una mezcla binaria de argón y helio y la pared sólo permeable al argón. Si las fases se encuentran inicialmente en las condiciones tabuladas a continuación, determine la temperatura, presión y composición de ambas fases en el equilibrio.

	T (K)	p(MPa)	n(kmol)	y_{Ar}	y_{He}
Fase A	300	0,2	6	0,5	0,5
Fase B	400	0,1	5	0,8	0,2

14.55 La Fig. P14.55 muestra una mezcla de gases ideales a la temperatura T y la presión p que contiene a la sustancia k, separada de una fase gaseosa de k pura a la temperatura T y la presión p' por una membrana semipermeable que permite solamente el paso de k. Suponiendo que el modelo de gas ideal sea también aplicable a la fase gaseosa pura, determine la relación necesaria entre p y p' para que no haya transporte neto de k a través de la membrana.

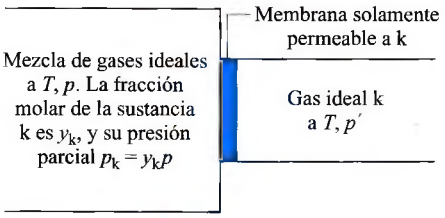


Figura P14.55

14.56 ¿Indique cuál es el máximo número de fases homogéneas que pueden existir en equilibrio en un sistema compuesto por

(a) Un componente.
(b) Dos componentes.
(c) Tres componentes.

14.57 Determine el número de grados de libertad de un sistema compuesto de

(a) Hielo y agua líquida
(b) Hielo, agua líquida y vapor de agua.
(c) Agua líquida y vapor de agua.
(d) Vapor de agua solamente.
(e) Vapor de agua y aire seco.
(f) Agua líquida, vapor de agua y aire seco.
(g) Hielo, vapor de agua y aire seco.
(h) N_2 y O_2, a 20°C y 1 atm.
(i) Una fase líquida y otra gaseosa si ambas contienen agua y amoníaco.
(j) Mercurio líquido, agua líquida y una fase gaseosa de agua y mercurio.
(k) Acetona líquida y una fase vapor de acetona y N_2.

14.58 Desarrolle la *regla de las fases* para sistemas que reaccionan químicamente.

Problemas de diseño y de final abierto

14.1D Utilizando un programa de ordenador apropiado, desarrolle gráficas que den la variación con el dosado relativo de los productos de equilibrio de las mezclas octano–aire a 30 atm y temperaturas elegidas en el intervalo de 1700 a 2800 K. Considérense dosados relativos en el intervalo de 0,2 a 1,4 y productos en equilibrio que incluyan, aunque no estén limitados a ellos, CO_2, CO, H_2O, O_2, O, H_2, N_2, NO y OH. ¿En qué condiciones es más significativa la formación de óxido nítrico (NO) y de monóxido de carbono (CO)? Analícelo.

14.2D En los motores de encendido por chispa, la producción media corriente arriba del catalizador, en g por km recorrido por el vehículo, es: NO_x, 1; hidrocarburos, 1,5; monóxido de carbono, 15. Estímese la cantidad anual, en kg, de cada contaminante, que sería descargada en una ciudad del orden de 100 000 habitantes al menos, si los automóviles no tuvieran dispositivos de control de emisiones. Repita el cálculo si los vehículos se ciñen a las disposiciones gubernamentales actuales sobre emisiones contaminantes.

14.3D Se está diseñando un reactor al cual debe entrar una mezcla de monóxido de carbono y vapor de agua, y salir una mezcla gaseosa de H_2, CO_2, CO y H_2O a una presión de 1 atm y una temperatura elevada. En la etapa preliminar del diseño se necesita una estimación plausible de la composición molar de la mezcla entrante que corresponda a una mezcla saliente en la que la fracción molar del hidrógeno sea la mayor. Obténgase la estimación exigida. Este proceso, que implica la *reacción agua–gas*: $CO + H_2O\,(g) \rightleftarrows CO_2 + H_2$, ¿es posible una opción para producir hidrógeno como combustible? Discútalo.

14.4D La cantidad de SO_2 presente en los gases de salida de los procesos industriales se puede reducir oxidándolo a SO_3 a una temperatura elevada en un reactor catalítico. A su vez, el SO_3 se puede hacer reaccionar con agua para formar ácido sulfúrico, que tiene un valor económico. Para un gas residual a 1 atm de composición molar 12% de SO_2, 8% de O_2 y 80% de N_2, estímese el intervalo de temperaturas en el que se puede realizar una transformación sustancial de SO_2 a SO_3.

14.5D En un reactor catalítico entra una mezcla gaseosa de hidrógeno y monóxido de carbono y sale una mezcla gaseosa de metanol, hidrógeno y monóxido de carbono. En la fase de diseño preliminar, se necesita una estimación plausible de la fracción molar del hidrógeno, y_{H_2}, a la entrada, y de la temperatura y la presión de la mezcla a la salida, T_s y p_s respectivamente, sujetas a las siguientes cuatro restricciones: (1) $0{,}5 \leq y_{H_2} \leq 0{,}75$, (2) $300\ K \leq T_s \leq 400\ K$, (3) $1\ atm \leq p_s \leq 10\ atm$, y (4) la mezcla saliente contiene al menos el 75% de metanol en base molar. Obtenga las estimaciones exigidas.

14.6D Los gases de escape de los motores de encendido por chispa contienen varios contaminantes, entre ellos los óxidos de nitrógeno, NO y NO_2, conocidos en conjunto como NO_x. Además, estos gases pueden contener monóxido de carbono e hidrocarburos inquemados o parcialmente quemados. Las cantidades presentes dependen del diseño del motor y de las condiciones de operación, y normalmente difieren apreciablemente de los valores calculados sobre la base del equilibrio químico. Discuta las razones de las discrepancias y los posibles mecanismos de formación de los mencionados contaminantes en un motor real.

14.7D Un artículo de un periódico afirma que los pequeños motores de gasolina utilizados para accionar una cortadora de césped, una sierra mecánica o una sopladora de nieve emiten normalmente unas 50 veces más contaminantes que un motor medio de camión. El mismo artículo indica que el motor de una sierra mecánica que funciona durante dos horas emite tantos hidrocarburos inquemados como un coche nuevo a lo largo de 4800 km. Confirme o refute estas afirmaciones, suministrando referencias o cálculos que apoyen las argumentaciones.

14.8D **(a)** Para una mezcla en equilibrio de gases ideales, H_2, N_2 y NH_3, calcule la constante de equilibrio mediante una expresión deducida de la *ecuación de van't Hoff* en la que sólo se necesiten datos de la entalpía estándar de formación y de la función de Gibbs de formación, además de las expresiones analíticas apropiadas en términos de temperatura para los calores específicos de H_2, N_2 y NH_3.

(b) Proporcione una recomendación para la reacción de síntesis del amoniaco

$$3\tfrac{1}{2}\,H_2 + \tfrac{1}{2}\,N_2 \rightarrow NH_3$$

para los intervalos de temperatura y presión para los que la fracción molar del amoniaco en la mezcla es al menos 0,5.

Índice de tablas

Tabla A.1	Masas atómicas o moleculares y propiedades críticas de elementos y compuestos frecuentes	809
Tabla A.2	Propiedades del agua saturada (líquido-vapor): Tabla de temperaturas	810
Tabla A.3	Propiedades del agua saturada (líquido-vapor): Tabla de presiones	812
Tabla A.4	Propiedades del agua, vapor sobrecalentado	814
Tabla A.5	Propiedades del agua, líquido subenfriado	818
Tabla A.6	Propiedades del agua saturada (sólido-vapor): Tabla de temperaturas	819
Tabla A.7	Propiedades del Refrigerante 22 saturado (líquido-vapor): Tabla de temperaturas	820
Tabla A.8	Propiedades del Refrigerante 22 saturado (líquido-vapor): Tabla de presiones	821
Tabla A.9	Propiedades del Refrigerante 22, vapor sobrecalentado	822
Tabla A.10	Propiedades del Refrigerante 134a saturado (líquido-vapor): Tabla de temperaturas	826
Tabla A.11	Propiedades del Refrigerante 134a saturado (líquido-vapor): Tabla de presiones	827
Tabla A.12	Propiedades del Refrigerante 134a, vapor sobrecalentado	828
Tabla A.13	Propiedades del Amoníaco saturado (líquido-vapor): Tabla de temperaturas	831
Tabla A.14	Propiedades del Amoníaco saturado (líquido-vapor): Tabla de presiones	832
Tabla A.15	Propiedades del Amoníaco vapor sobrecalentado	833
Tabla A.16	Propiedades del Propano saturado (líquido–vapor): Tabla de temperaturas	837
Tabla A.17	Propiedades del Propano saturado (líquido-vapor): Tabla de presiones	838
Tabla A.18	Propiedades del Propano, vapor sobrecalentado	839
Tabla A.19	Propiedades de sólidos y líquidos frecuentes c_p, ρ y κ	843
Tabla A.20	Calor específico para gas ideal de algunos gases frecuentes (kJ/kg · K)	844
Tabla A.21	Variación de c_p con la temperatura, para varios gases ideales	845
Tabla A.22	Propiedades de gas ideal para el aire	846
Tabla A.23	Propiedades de gas ideal para diversos gases	848
Tabla A.24	Constantes para las ecuaciones de estado de Van der Waals, Redlich-Kwong y Benedict-Webb-Rubin	852
Tabla A.25	Propiedades termoquímicas de diversas sustancias de uso frecuente a 298 K y 1 atm	853
Tabla A.26	Energía química molar estándar, $\bar{a}^{\circ}$ (kJ/k mol) de diversas sustancias seleccionadas, a 298 K y p_0	854
Tabla A.27	Logaritmos en base 10 de la constante de equilibrio K	855

Tabla A.1 Masas atómicas o moleculares y propiedades críticas de elementos y compuestos frecuentes

Sustancia	Fórmula química	M (kg/kmol)	T_c, (K)	P_c (bar)	$z_c = \frac{p_c v_c}{R T_c}$
Acetileno	C_2H_2	26,04	309	62,8	0,274
Aire (equivalente)	—	28,97	133	37,7	0,284
Amoníaco	NH_3	17,03	406	112,8	0,242
Argón	Ar	39,94	151	48,6	0,290
Benceno	C_6H_6	78,11	563	49,3	0,274
Butano	C_4H_{10}	58,12	425	38,0	0,274
Carbono	C	12,01	—	—	—
Dióxido de carbono	CO_2	28,01	133	35,0	0,294
Monóxido de carbono	CO	44,01	304	73,9	0,276
Cobre	Cu	63,54	—	—	—
Etano	C_2H_6	30,07	305	48,8	0,285
Etanol	C_2H_5OH	46,07	516	63,8	0,249
Etileno	C_2H_4	28,05	283	51,2	0,270
Helio	He	4,003	5,2	2,3	0,300
Hidrógeno	H_2	2,016	33,2	13,0	0,304
Metano	CH_4	16,04	191	46,4	0,290
Metanol	CH_3OH	32,05	513	79,5	0,220
Nitrógeno	N_2	28,01	126	33,9	0,291
Octano	C_8H_{18}	114,22	569	24,9	0,258
Oxígeno	O_2	32,00	154	50,5	0,290
Propano	C_3H_8	44,09	370	42,7	0,276
Propileno	C_3H_6	42,08	365	46,2	0,276
Refrigerante 12	CCl_2F_2	120,92	385	41,2	0,278
Refrigerante 134a	CF_3CH_2F	102,03	374	40,7	0,260
Refrigerante 22	$CClF_2$	86,48	369	49,8	0,267
Dióxido de azufre	SO_2	64,06	431	78,7	0,268
Agua	H_2O	18,02	647,3	220,9	0,233

Fuentes: Adaptado de *International Critical Tables* y L. C. Nelson y E. F. Obert, Generalized Compressibility Charts, *Chem. Eng., 61*: 203 (1954).

H_2O

Tabla A.2 Propiedades del agua saturada (líquido-vapor): Tabla de temperaturas

Temp. °C	Presión bar	Volumen específico m^3/kg Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Volumen específico m^3/kg Vapor sat. v_g	Energía interna kJ/kg Líquido sat. u_f	Energía interna kJ/kg Vapor sat. u_g	Entalpía kJ/kg Líquido sat. h_f	Entalpía kJ/kg Vaporización h_{fg}	Entalpía kJ/kg Vapor sat. h_g	Entropía kJ/kg · K Líquido sat. s_f	Entropía kJ/kg · K Vapor sat. s_g	Temp. °C
,01	0,00611	1,0002	206,136	0,00	2375,3	0,01	2501,3	2501,4	0,0000	9,1562	,01
4	0,00813	1,0001	157,232	16,77	2380,9	16,78	2491,9	2508,7	0,0610	9,0514	4
5	0,00872	1,0001	147,120	20,97	2382,3	20,98	2489,6	2510,6	0,0761	9,0257	5
6	0,00935	1,0001	137,734	25,19	2383,6	25,20	2487,2	2512,4	0,0912	9,0003	6
8	0,01072	1,0002	120,917	33,59	2386,4	33,60	2482,5	2516,1	0,1212	8,9501	8
10	0,01228	1,0004	106,379	42,00	2389,2	42,01	2477,7	2519,8	0,1510	8,9008	10
11	0,01312	1,0004	99,857	46,20	2390,5	46,20	2475,4	2521,6	0,1658	8,8765	11
12	0,01402	1,0005	93,784	50,41	2391,9	50,41	2473,0	2523,4	0,1806	8,8524	12
13	0,01497	1,0007	88,124	54,60	2393,3	54,60	2470,7	2525,3	0,1953	8,8285	13
14	0,01598	1,0008	82,848	58,79	2394,7	58,80	2468,3	2527,1	0,2099	8,8048	14
15	0,01705	1,0009	77,926	62,99	2396,1	62,99	2465,9	2528,9	0,2245	8,7814	15
16	0,01818	1,0011	73,333	67,18	2397,4	67,19	2463,6	2530,8	0,2390	8,7582	16
17	0,01938	1,0012	69,044	71,38	2398,8	71,38	2461,2	2532,6	0,2535	8,7351	17
18	0,02064	1,0014	65,038	75,57	2400,2	75,58	2458,8	2534,4	0,2679	8,7123	18
19	0,02198	1,0016	61,293	79,76	2401,6	79,77	2456,5	2536,2	0,2823	8,6897	19
20	0,02339	1,0018	57,791	83,95	2402,9	83,96	2454,1	2538,1	0,2966	8,6672	20
21	0,02487	1,0020	54,514	88,14	2404,3	88,14	2451,8	2539,9	0,3109	8,6450	21
22	0,02645	1,0022	51,447	92,32	2405,7	92,33	2449,4	2541,7	0,3251	8,6229	22
23	0,02810	1,0024	48,574	96,51	2407,0	96,52	2447,0	2543,5	0,3393	8,6011	23
24	0,02985	1,0027	45,883	100,70	2408,4	100,70	2444,7	2545,4	0,3534	8,5794	24
25	0,03169	1,0029	43,360	104,88	2409,8	104,89	2442,3	2547,2	0,3674	8,5580	25
26	0,03363	1,0032	40,994	109,06	2411,1	109,07	2439,9	2549,0	0,3814	8,5367	26
27	0,03567	1,0035	38,774	113,25	2412,5	113,25	2437,6	2550,8	0,3954	8,5156	27
28	0,03782	1,0037	36,690	117,42	2413,9	117,43	2435,2	2552,6	0,4093	8,4946	28
29	0,04008	1,0040	34,733	121,60	2415,2	121,61	2432,8	2554,5	0,4231	8,4739	29
30	0,04246	1,0043	32,894	125,78	2416,6	125,79	2430,5	2556,3	0,4369	8,4533	30
31	0,04496	1,0046	31,165	129,96	2418,0	129,97	2428,1	2558,1	0,4507	8,4329	31
32	0,04759	1,0050	29,540	134,14	2419,3	134,15	2425,7	2559,9	0,4644	8,4127	32
33	0,05034	1,0053	28,011	138,32	2420,7	138,33	2423,4	2561,7	0,4781	8,3927	33
34	0,05324	1,0056	26,571	142,50	2422,0	142,50	2421,0	2563,5	0,4917	8,3728	34
35	0,05628	1,0060	25,216	146,67	2423,4	146,68	2418,6	2565,3	0,5053	8,3531	35
36	0,05947	1,0063	23,940	150,85	2424,7	150,86	2416,2	2567,1	0,5188	8,3336	36
38	0,06632	1,0071	21,602	159,20	2427,4	159,21	2411,5	2570,7	0,5458	8,2950	38
40	0,07384	1,0078	19,523	167,56	2430,1	167,57	2406,7	2574,3	0,5725	8,2570	40
45	0,09593	1,0099	15,258	188,44	2436,8	188,45	2394,8	2583,2	0,6387	8,1648	45

Tabla A.2 *(Continuación)*

Temp. °C	Presión bar	Volumen específico m^3/kg Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Volumen específico m^3/kg Vapor sat. v_g	Energía interna kJ/kg Líquido sat. u_f	Energía interna kJ/kg Vapor sat. u_g	Entalpía kJ/kg Líquido sat. h_f	Entalpía kJ/kg Vaporización h_{fg}	Entalpía kJ/kg Vapor sat. h_g	Entropía kJ/kg · K Líquido sat. s_f	Entropía kJ/kg · K Vapor sat. s_g	Temp. °C
50	,1235	1,0121	12,032	209,32	2443,5	209,33	2382,7	2592,1	,7038	8,0763	50
55	,1576	1,0146	9,568	230,21	2450,1	230,23	2370,7	2600,9	,7679	7,9913	55
60	,1994	1,0172	7,671	251,11	2456,6	251,13	2358,5	2609,6	,8312	7,9096	60
65	,2503	1,0199	6,197	272,02	2463,1	272,06	2346,2	2618,3	,8935	7,8310	65
70	,3119	1,0228	5,042	292,95	2469,6	292,98	2333,8	2626,8	,9549	7,7553	70
75	,3858	1,0259	4,131	313,90	2475,9	313,93	2321,4	2635,3	1,0155	7,6824	75
80	,4739	1,0291	3,407	334,86	2482,2	334,91	2308,8	2643,7	1,0753	7,6122	80
85	,5783	1,0325	2,828	355,84	2488,4	355,90	2296,0	2651,9	1,1343	7,5445	85
90	,7014	1,0360	2,361	376,85	2494,5	376,92	2283,2	2660,1	1,1925	7,4791	90
95	,8455	1,0397	1,982	397,88	2500,6	397,96	2270,2	2668,1	1,2500	7,4159	95
100	1,014	1,0435	1,673	418,94	2506,5	419,04	2257,0	2676,1	1,3069	7,3549	100
110	1,433	1,0516	1,210	461,14	2518,1	461,30	2230,2	2691,5	1,4185	7,2387	110
120	1,985	1,0603	0,8919	503,50	2529,3	503,71	2202,6	2706,3	1,5276	7,1296	120
130	2,701	1,0697	0,6685	546,02	2539,9	546,31	2174,2	2720,5	1,6344	7,0269	130
140	3,613	1,0797	0,5089	588,74	2550,0	589,13	2144,7	2733,9	1,7391	6,9299	140
150	4,758	1,0905	0,3928	631,68	2559,5	632,20	2114,3	2746,5	1,8418	6,8379	150
160	6,178	1,1020	0,3071	674,86	2568,4	675,55	2082,6	2758,1	1,9427	6,7502	160
170	7,917	1,1143	0,2428	718,33	2576,5	719,21	2049,5	2768,7	2,0419	6,6663	170
180	10,02	1,1274	0,1941	762,09	2583,7	763,22	2015,0	2778,2	2,1396	6,5857	180
190	12,54	1,1414	0,1565	806,19	2590,0	807,62	1978,8	2786,4	2,2359	6,5079	190
200	15,54	1,1565	0,1274	850,65	2595,3	852,45	1940,7	2793,2	2,3309	6,4323	200
210	19,06	1,1726	0,1044	895,53	2599,5	897,76	1900,7	2798,5	2,4248	6,3585	210
220	23,18	1,1900	0,08619	940,87	2602,4	943,62	1858,5	2802,1	2,5178	6,2861	220
230	27,95	1,2088	0,07158	986,74	2603,9	990,12	1813,8	2804,0	2,6099	6,2146	230
240	33,44	1,2291	0,05976	1033,2	2604,0	1037,3	1766,5	2803,8	2,7015	6,1437	240
250	39,73	1,2512	0,05013	1080,4	2602,4	1085,4	1716,2	2801,5	2,7927	6,0730	250
260	46,88	1,2755	0,04221	1128,4	2599,0	1134,4	1662,5	2796,6	2,8838	6,0019	260
270	54,99	1,3023	0,03564	1177,4	2593,7	1184,5	1605,2	2789,7	2,9751	5,9301	270
280	64,12	1,3321	0,03017	1227,5	2586,1	1236,0	1543,6	2779,6	3,0668	5,8571	280
290	74,36	1,3656	0,02557	1278,9	2576,0	1289,1	1477,1	2766,2	3,1594	5,7821	290
300	85,81	1,4036	0,02167	1332,0	2563,0	1344,0	1404,9	2749,0	3,2534	5,7045	300
320	112,7	1,4988	0,01549	1444,6	2525,5	1461,5	1238,6	2700,1	3,4480	5,5362	320
340	145,9	1,6379	0,01080	1570,3	2464,6	1594,2	1027,9	2622,0	3,6594	5,3357	340
360	186,5	1,8925	0,006945	1725,2	2351,5	1760,5	720,5	2481,0	3,9147	5,0526	360
374,14	220,9	3,155	0,003155	2029,6	2029,6	2099,3	0	2099,3	4,4298	4,4298	374,14

Fuente: Las tablas A-2 a A-5 se han extraído de J. H. Keenan, F. G. Keyes, P. G. Hill y J. G. Moore, *Steam Tables*, Wiley, New York, 1969

H_2O

Tabla A.3 Propiedades del agua saturada (líquido-vapor): Tabla de presiones

Presión bar	Temp. °C	Volumen específico m^3/kg Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Volumen específico m^3/kg Vapor sat. v_g	Energía interna kJ/kg Líquido sat. u_f	Energía interna kJ/kg Vapor sat. u_g	Entalpía kJ/kg Líquido sat. h_f	Entalpía kJ/kg Vaporización h_{fg}	Entalpía kJ/kg Vapor sat. h_g	Entropía kJ/kg · K Líquido sat. s_f	Entropía kJ/kg · K Vapor sat. s_g	Presión bar
0,04	28,96	1,0040	34,800	121,45	2415,2	121,46	2432,9	2554,4	0,4226	8,4746	0,04
0,06	36,16	1,0064	23,739	151,53	2425,0	151,53	2415,9	2567,4	0,5210	8,3304	0,06
0,08	41,51	1,0084	18,103	173,87	2432,2	173,88	2403,1	2577,0	0,5926	8,2287	0,08
0,10	45,81	1,0102	14,674	191,82	2437,9	191,83	2392,8	2584,7	0,6493	8,1502	0,10
0,20	60,06	1,0172	7,649	251,38	2456,7	251,40	2358,3	2609,7	0,8320	7,9085	0,20
0,30	69,10	1,0223	5,229	289,20	2468,4	289,23	2336,1	2625,3	0,9439	7,7686	0,30
0,40	75,87	1,0265	3,993	317,53	2477,0	317,58	2319,2	2636,8	1,0259	7,6700	0,40
0,50	81,33	1,0300	3,240	340,44	2483,9	340,49	2305,4	2645,9	1,0910	7,5939	0,50
0,60	85,94	1,0331	2,732	359,79	2489,6	359,86	2293,6	2653,5	1,1453	7,5320	0,60
0,70	89,95	1,0360	2,365	376,63	2494,5	376,70	2283,3	2660,0	1,1919	7,4797	0,70
0,80	93,50	1,0380	2,087	391,58	2498,8	391,66	2274,1	2665,8	1,2329	7,4346	0,80
0,90	96,71	1,0410	1,869	405,06	2502,6	405,15	2265,7	2670,9	1,2695	7,3949	0,90
1,00	99,63	1,0432	1,694	417,36	2506,1	417,46	2258,0	2675,5	1,3026	7,3594	1,00
1,50	111,4	1,0528	1,159	466,94	2519,7	467,11	2226,5	2693,6	1,4336	7,2233	1,50
2,00	120,2	1,0605	0,8857	504,49	2529,5	504,70	2201,9	2706,7	1,5301	7,1271	2,00
2,50	127,4	1,0672	0,7187	535,10	2537,2	535,37	2181,5	2716,9	1,6072	7,0527	2,50
3,00	133,6	1,0732	0,6058	561,15	2543,6	561,47	2163,8	2725,3	1,6718	6,9919	3,00
3,50	138,9	1,0786	0,5243	583,95	2546,9	584,33	2148,1	2732,4	1,7275	6,9405	3,50
4,00	143,6	1,0836	0,4625	604,31	2553,6	604,74	2133,8	2738,6	1,7766	6,8959	4,00
4,50	147,9	1,0882	0,4140	622,25	2557,6	623,25	2120,7	2743,9	1,8207	6,8565	4,50
5,00	151,9	1,0926	0,3749	639,68	2561,2	640,23	2108,5	2748,7	1,8607	6,8212	5,00
6,00	158,9	1,1006	0,3157	669,90	2567,4	670,56	2086,3	2756,8	1,9312	6,7600	6,00
7,00	165,0	1,1080	0,2729	696,44	2572,5	697,22	2066,3	2763,5	1,9922	6,7080	7,00
8,00	170,4	1,1148	0,2404	720,22	2576,8	721,11	2048,0	2769,1	2,0462	6,6628	8,00
9,00	175,4	1,1212	0,2150	741,83	2580,5	742,83	2031,1	2773,9	2,0946	6,6226	9,00
10,0	179,9	1,1273	0,1944	761,68	2583,6	762,81	2015,3	2778,1	2,1387	6,5863	10,0
15,0	198,3	1,1539	0,1318	843,16	2594,5	844,84	1947,3	2792,2	2,3150	6,4448	15,0
20,0	212,4	1,1767	0,09963	906,44	2600,3	908,79	1890,7	2799,5	2,4474	6,3409	20,0
25,0	224,0	1,1973	0,07998	959,11	2603,1	962,11	1841,0	2803,1	2,5547	6,2575	25,0
30,0	233,9	1,2165	0,06668	1004,8	2604,1	1008,4	1795,7	2804,2	2,6457	6,1869	30,0
35,0	242,6	1,2347	0,05707	1045,4	2603,7	1049,8	1753,7	2803,4	2,7253	6,1253	35,0
40,0	250,4	1,2522	0,04978	1082,3	2602,3	1087,3	1714,1	2801,4	2,7964	6,0701	40,0
45,0	257,5	1,2692	0,04406	1116,2	2600,1	1121,9	1676,4	2798,3	2,8610	6,0199	45,0
50,0	264,0	1,2859	0,03944	1147,8	2597,1	1154,2	1640,1	2794,3	2,9202	5,9734	50,0
60,0	275,6	1,3187	0,03244	1205,4	2589,7	1213,4	1571,0	2784,3	3,0267	5,8892	60,0
70,0	285,9	1,3513	0,02737	1257,6	2580,5	1267,0	1505,1	2772,1	3,1211	5,8133	70,0
80,0	295,1	1,3842	0,02352	1305,6	2569,8	1316,6	1441,3	2758,0	3,2068	5,7432	80,0
90,0	303,4	1,4178	0,02048	1350,5	2557,8	1363,3	1378,9	2742,1	3,2858	5,6772	90,0
100,	311,1	1,4524	0,01803	1393,0	2544,4	1407,6	1317,1	2724,7	3,3596	5,6141	100,
110,	318,2	1,4886	0,01599	1433,7	2529,8	1450,1	1255,5	2705,6	3,4295	5,5527	110,

Tabla A.3 *(Continuación)*

Presión bar	Temp. °C	Volumen específico m^3/kg		Energía interna kJ/kg		Entalpía kJ/kg			Entropía kJ/kg · K		Presión bar
		Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Vapor sat. v_g	Líquido sat. u_f	Vapor sat. u_g	Líquido sat. h_f	Vaporización h_{fg}	Vapor sat. h_g	Líquido sat. s_f	Vapor sat. s_g	
120,	324,8	1,5267	0,01426	1473,0	2513,7	1491,3	1193,6	2684,9	3,4962	5,4924	120,
130,	330,9	1,5671	0,01278	1511,1	2496,1	1531,5	1130,7	2662,2	3,5606	5,4323	130,
140,	336,8	1,6107	0,01149	1548,6	2476,8	1571,1	1066,5	2637,6	3,6232	5,3717	140,
150,	342,2	1,6581	0,01034	1585,6	2455,5	1610,5	1000,0	2610,5	3,6848	5,3098	150,
160,	347,4	1,7107	0,009306	1622,7	2431,7	1650,1	930,6	2580,6	3,7461	5,2455	160,
170,	352,4	1,7702	0,008364	1660,2	2405,0	1690,3	856,9	2547,2	3,8079	5,1777	170,
180,	357,1	1,8397	0,007489	1698,9	2374,3	1732,0	777,1	2509,1	3,8715	5,1044	180,
190,	361,5	1,9243	0,006657	1739,9	2338,1	1776,5	688,0	2464,5	3,9388	5,0228	190,
200,	365,8	2,036	0,005834	1785,6	2293,0	1826,3	583,4	2409,7	4,0139	4,9269	200,
220,9	374,1	3,155	0,003155	2029,6	2029,6	2099,3	0	2099,3	4,4298	4,4298	220,9

Tabla A.4 Propiedades del agua, líquido sobrecalentado

T °C	v m^3/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m^3/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 0,06 bar = 0,006 MPa (T_{sat} = 36,16°C)				p = 0,35 bar = 0,035 MPa (T_{sat} = 72,69°C)			
Sat.	23,739	2425,0	2567,4	8,3304	4,526	2473,0	2631,4	7,7158
80	27,132	2487,3	2650,1	8,5804	4,625	2483,7	2645,6	7,7564
120	30,219	2544,7	2726,0	8,7840	5,163	2542,4	2723,1	7,9644
160	33,302	2602,7	2802,5	8,9693	5,696	2601,2	2800,6	8,1519
200	36,383	2661,4	2879,7	9,1398	6,228	2660,4	2878,4	8,3237
240	39,462	2721,0	2957,8	9,2982	6,758	2720,3	2956,8	8,4828
280	42,540	2781,5	3036,8	9,4464	7,287	2780,9	3036,0	8,6314
320	45,618	2843,0	3116,7	9,5859	7,815	2842,5	3116,1	8,7712
360	48,696	2905,5	3197,7	9,7180	8,344	2905,1	3197,1	8,9034
400	51,774	2969,0	3279,6	9,8435	8,872	2968,6	3279,2	9,0291
440	54,851	3033,5	3362,6	9,9633	9,400	3033,2	3362,2	9,1490
500	59,467	3132,3	3489,1	10,1336	10,192	3132,1	3488,8	9,3194
	p = 0,70 bar = 0,07 MPa (T_{sat} = 89,95°C)				p = 1,0 bar = 0,10 MPa (T_{sat} = 99,63°C)			
Sat.	2,365	2494,5	2660,0	7,4797	1,694	2506,1	2675,5	7,3594
100	2,434	2509,7	2680,0	7,5341	1,696	2506,7	2676,2	7,3614
120	2,571	2539,7	2719,6	7,6375	1,793	2537,3	2716,6	7,4668
160	2,841	2599,4	2798,2	7,8279	1,984	2597,8	2796,2	7,6597
200	3,108	2659,1	2876,7	8,0012	2,172	2658,1	2875,3	7,8343
240	3,374	2719,3	2955,5	8,1611	2,359	2718,5	2954,5	7,9949
280	3,640	2780,2	3035,0	8,3162	2,546	2779,6	3034,2	8,1445
320	3,905	2842,0	3115,3	8,4504	2,732	2841,5	3114,6	8,2849
360	4,170	2904,6	3196,5	8,5828	2,917	2904,2	3195,9	8,4175
400	4,434	2968,2	3278,6	8,7086	3,103	2967,9	3278,2	8,5435
440	4,698	3032,9	3361,8	8,8286	3,288	3032,6	3361,4	8,6636
500	5,095	3131,8	3488,5	8,9991	3,565	3131,6	3488,1	8,8342
	p = 1,5 bar = 0,15 MPa (T_{sat} = 111,37°C)				p = 3,0 bar = 0,30 MPa (T_{sat} = 133,55°C)			
Sat.	1,159	2519,7	2693,6	7,2233	0,606	2543,6	2725,3	6,9919
120	1,188	2533,3	2711,4	7,2693				
160	1,317	2595,2	2792,8	7,4665	0,651	2587,1	2782,3	7,1276
200	1,444	2656,2	2872,9	7,6433	0,716	2650,7	2865,5	7,3115
240	1,570	2717,2	2952,7	7,8052	0,781	2713,1	2947,3	7,4774
280	1,695	2778,6	3032,8	7,9555	0,844	2775,4	3028,6	7,6299
320	1,819	2840,6	3113,5	8,0964	0,907	2838,1	3110,1	7,7722
360	1,943	2903,5	3195,0	8,2293	0,969	2901,4	3192,2	7,9061
400	2,067	2967,3	3277,4	8,3555	1,032	2965,6	3275,0	8,0330
440	2,191	3032,1	3360,7	8,4757	1,094	3030,6	3358,7	8,1538
500	2,376	3131,2	3487,6	8,6466	1,187	3130,0	3486,0	8,3251
600	2,685	3301,7	3704,3	8,9101	1,341	3300,8	3703,2	8,5892

Tabla A.4 (Continuación)

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 5,0 bar = 0,50 MPa (T_{sat} = 151,86°C)				p = 7,0 bar = 0,70 MPa (T_{sat} = 164,97°C)			
Sat.	0,3749	2561,2	2748,7	6,8213	0,2729	2572,5	2763,5	6,7080
180	0,4045	2609,7	2812,0	6,9656	0,2847	2599,8	2799,1	6,7880
200	0,4249	2642,9	2855,4	7,0592	0,2999	2634,8	2844,8	6,8865
240	0,4646	2707,6	2939,9	7,2307	0,3292	2701,8	2932,2	7,0641
280	0,5034	2771,2	3022,9	7,3865	0,3574	2766,9	3017,1	7,2233
320	0,5416	2834,7	3105,6	7,5308	0,3852	2831,3	3100,9	7,3697
360	0,5796	2898,7	3188,4	7,6660	0,4126	2895,8	3184,7	7,5063
400	0,6173	2963,2	3271,9	7,7938	0,4397	2960,9	3268,7	7,6350
440	0,6548	3028,6	3356,0	7,9152	0,4667	3026,6	3353,3	7,7571
500	0,7109	3128,4	3483,9	8,0873	0,5070	3126,8	3481,7	7,9299
600	0,8041	3299,6	3701,7	8,3522	0,5738	3298,5	3700,2	8,1956
700	0,8969	3477,5	3925,9	8,5952	0,6403	3476,6	3924,8	8,4391
	p = 10,0 bar = 1,0 MPa (T_{sat} = 179,91°C)				p = 15,0 bar = 1,5 MPa (T_{sat} = 198,32°C)			
Sat.	0,1944	2583,6	2778,1	6,5865	0,1318	2594,5	2792,2	6,4448
200	0,2060	2621,9	2827,9	6,6940	0,1325	2598,1	2796,8	6,4546
240	0,2275	2692,9	2920,4	6,8817	0,1483	2676,9	2899,3	6,6628
280	0,2480	2760,2	3008,2	7,0465	0,1627	2748,6	2992,7	6,8381
320	0,2678	2826,1	3093,9	7,1962	0,1765	2817,1	3081,9	6,9938
360	0,2873	2891,6	3178,9	7,3349	0,1899	2884,4	3169,2	7,1363
400	0,3066	2957,3	3263,9	7,4651	0,2030	2951,3	3255,8	7,2690
440	0,3257	3023,6	3349,3	7,5883	0,2160	3018,5	3342,5	7,3940
500	0,3541	3124,4	3478,5	7,7622	0,2352	3120,3	3473,1	7,5698
540	0,3729	3192,6	3565,6	7,8720	0,2478	3189,1	3560,9	7,6805
600	0,4011	3296,8	3697,9	8,0290	0,2668	3293,9	3694,0	7,8385
640	0,4198	3367,4	3787,2	8,1290	0,2793	3364,8	3783,8	7,9391
	p = 20,0 bar = 2,0 MPa (T_{sat} = 212,42°C)				p = 30,0 bar = 3,0 MPa (T_{sat} = 233,90°C)			
Sat.	0,0996	2600,3	2799,5	6,3409	0,0667	2604,1	2804,2	6,1869
240	0,1085	2659,6	2876,5	6,4952	0,0682	2619,7	2824,3	6,2265
280	0,1200	2736,4	2976,4	6,6828	0,0771	2709,9	2941,3	6,4462
320	0,1308	2807,9	3069,5	6,8452	0,0850	2788,4	3043,4	6,6245
360	0,1411	2877,0	3159,3	6,9917	0,0923	2861,7	3138,7	6,7801
400	0,1512	2945,2	3247,6	7,1271	0,0994	2932,8	3230,9	6,9212
440	0,1611	3013,4	3335,5	7,2540	0,1062	3002,9	3321,5	7,0520
500	0,1757	3116,2	3467,6	7,4317	0,1162	3108,0	3456,5	7,2338
540	0,1853	3185,6	3556,1	7,5434	0,1227	3178,4	3546,6	7,3474
600	0,1996	3290,9	3690,1	7,7024	0,1324	3285,0	3682,3	7,5085
640	0,2091	3362,2	3780,4	7,8035	0,1388	3357,0	3773,5	7,6106
700	0,2232	3470,9	3917,4	7,9487	0,1484	3466,5	3911,7	7,7571

Tabla A.4 (*Continuación*)

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 40 bar = 4,0 MPa (T_{sat} = 250,4°C)				p = 60 bar = 6,0 MPa (T_{sat} = 257,64°C)			
Sat.	0,04978	2602,3	2801,4	6,0701	0,03244	2589,7	2784,3	5,8892
280	0,05546	2680,0	2901,8	6,2568	0,03317	2605,2	2804,2	5,9252
320	0,06199	2767,4	3015,4	6,4553	0,03876	2720,0	2952,6	6,1846
360	0,06788	2845,7	3117,2	6,6215	0,04331	2811,2	3071,1	6,3782
400	0,07341	2919,9	3213,6	6,7690	0,04739	2892,9	3177,2	6,5408
440	0,07872	2992,2	3307,1	6,9041	0,05122	2970,0	3277,3	6,6853
500	0,08643	3099,5	3445,3	7,0901	0,05665	3082,2	3422,2	6,8803
540	0,09145	3171,1	3536,9	7,2056	0,06015	3156,1	3517,0	6,9999
600	0,09885	3279,1	3674,4	7,3688	0,06525	3266,9	3658,4	7,1677
640	0,1037	3351,8	3766,6	7,4720	0,06859	3341,0	3752,6	7,2731
700	0,1110	3462,1	3905,9	7,6198	0,07352	3453,1	3894,1	7,4234
740	0,1157	3536,6	3999,6	7,7141	0,07677	3528,3	3989,2	7,5190
	p = 80 bar = 8,0 MPa (T_{sat} = 295,06°C)				p = 100 bar = 10,0 MPa (T_{sat} = 311,06°C)			
Sat.	0,02352	2569,8	2758,0	5,7432	0,01803	2544,4	2724,7	5,6141
320	0,02682	2662,7	2877,2	5,9489	0,01925	2588,8	2781,3	5,7103
360	0,03089	2772,7	3019,8	6,1819	0,02331	2729,1	2962,1	6,0060
400	0,03432	2863,8	3138,3	6,3634	0,02641	2832,4	3096,5	6,2120
440	0,03742	2946,7	3246,1	6,5190	0,02911	2922,1	3213,2	6,3805
480	0,04034	3025,7	3348,4	6,6586	0,03160	3005,4	3321,4	6,5282
520	0,04313	3102,7	3447,7	6,7871	0,03394	3085,6	3425,1	6,6622
560	0,04582	3178,7	3545,3	6,9072	0,03619	3164,1	3526,0	6,7864
600	0,04845	3254,4	3642,0	7,0206	0,03837	3241,7	3625,3	6,9029
640	0,05102	3330,1	3738,3	7,1283	0,04048	3318,9	3723,7	7,0131
700	0,05481	3443,9	3882,4	7,2812	0,04358	3434,7	3870,5	7,1687
740	0,05729	3520,4	3978,7	7,3782	0,04560	3512,1	3968,1	7,2670
	p = 120 bar = 12,0 MPa (T_{sat} = 324,75°C)				p = 140 bar = 14,0 MPa (T_{sat} = 336,75°C)			
Sat.	0,01426	2513,7	2684,9	5,4924	0,01149	2476,8	2637,6	5,3717
360	0,01811	2678,4	2895,7	5,8361	0,01422	2617,4	2816,5	5,6602
400	0,02108	2798,3	3051,3	6,0747	0,01722	2760,9	3001,9	5,9448
440	0,02355	2896,1	3178,7	6,2586	0,01954	2868,6	3142,2	6,1474
480	0,02576	2984,4	3293,5	6,4154	0,02157	2962,5	3264,5	6,3143
520	0,02781	3068,0	3401,8	6,5555	0,02343	3049,8	3377,8	6,4610
560	0,02977	3149,0	3506,2	6,6840	0,02517	3133,6	3486,0	6,5941
600	0,03164	3228,7	3608,3	6,8037	0,02683	3215,4	3591,1	6,7172
640	0,03345	3307,5	3709,0	6,9164	0,02843	3296,0	3694,1	6,8326
700	0,03610	3425,2	3858,4	7,0749	0,03075	3415,7	3846,2	6,9939
740	0,03781	3503,7	3957,4	7,1746	0,03225	3495,2	3946,7	7,0952

Tabla A.4 *(Continuación)*

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 160 bar = 16,0 MPa (T_{sat} = 347,44°C)				p = 180 bar = 18,0 MPa (T_{sat} = 357,06°C)			
Sat.	0,00931	2431,7	2580,6	5,2455	0,00749	2374,3	2509,1	5,1044
360	0,01105	2539,0	2715,8	5,4614	0,00809	2418,9	2564,5	5,1922
400	0,01426	2719,4	2947,6	5,8175	0,01190	2672,8	2887,0	5,6887
440	0,01652	2839,4	3103,7	6,0429	0,01414	2808,2	3062,8	5,9428
480	0,01842	2939,7	3234,4	6,2215	0,01596	2915,9	3203,2	6,1345
520	0,02013	3031,1	3353,3	6,3752	0,01757	3011,8	3378,0	6,2960
560	0,02172	3117,8	3465,4	6,5132	0,01904	3101,7	3444,4	6,4392
600	0,02323	3201,8	3573,5	6,6399	0,02042	3188,0	3555,6	6,5696
640	0,02467	3284,2	3678,9	6,7580	0,02174	3272,3	3663,6	6,6905
700	0,02674	3406,0	3833,9	6,9224	0,02362	3396,3	3821,5	6,8580
740	0,02808	3486,7	3935,9	7,0251	0,02483	3478,0	3925,0	6,9623
	p = 200 bar = 20,0 MPa (T_{sat} = 365,81°C)				p = 240 bar = 24,0 MPa			
Sat.	0,00583	2293,0	2409,7	4,9269				
400	0,00994	2619,3	2818,1	5,5540	0,00673	2477,8	2639,4	5,2393
440	0,01222	2774,9	3019,4	5,8450	0,00929	2700,6	2923,4	5,6506
480	0,01399	2891,2	3170,8	6,0518	0,01100	2838,3	3102,3	5,8950
520	0,01551	2992,0	3302,2	6,2218	0,01241	2950,5	3248,5	6,0842
560	0,01689	3085,2	3423,0	6,3705	0,01366	3051,1	3379,0	6,2448
600	0,01818	3174,0	3537,6	6,5048	0,01481	3145,2	3500,7	6,3875
640	0,01940	3260,2	3648,1	6,6286	0,01588	3235,5	3616,7	6,5174
700	0,02113	3386,4	3809,0	6,7993	0,01739	3366,4	3783,8	6,6947
740	0,02224	3469,3	3914,1	6,9052	0,01835	3451,7	3892,1	6,8038
800	0,02385	3592,7	4069,7	7,0544	0,01974	3578,0	4051,6	6,9567
	p = 280 bar = 28,0 MPa				p = 320 bar = 32,0 MPa			
400	0,00383	2223,5	2330,7	4,7494	0,00236	1980,4	2055,9	4,3239
440	0,00712	2613,2	2812,6	5,4494	0,00544	2509,0	2683,0	5,2327
480	0,00885	2780,8	3028,5	5,7446	0,00722	2718,1	2949,2	5,5968
520	0,01020	2906,8	3192,3	5,9566	0,00853	2860,7	3133,7	5,8357
560	0,01136	3015,7	3333,7	6,1307	0,00963	2979,0	3287,2	6,0246
600	0,01241	3115,6	3463,0	6,2823	0,01061	3085,3	3424,6	6,1858
640	0,01338	3210,3	3584,8	6,4187	0,01150	3184,5	3552,5	6,3290
700	0,01473	3346,1	3758,4	6,6029	0,01273	3325,4	3732,8	6,5203
740	0,01558	3433,9	3870,0	6,7153	0,01350	3415,9	3847,8	6,6361
800	0,01680	3563,1	4033,4	6,8720	0,01460	3548,0	4015,1	6,7966
900	0,01873	3774,3	4298,8	7,1084	0,01633	3762,7	4285,1	7,0372

Tabla A.5 Propiedades del agua, líquido subenfriado

T °C	$v \times 10^3$ m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	$v \times 10^3$ m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 25 bar = 2,5 MPa (T_{sat} = 233,99°C)				p = 50 bar = 5,0 MPa (T_{sat} = 263,99°C)			
20	1,0006	83,80	86,30	,2961	,9995	83,65	88,65	,2956
40	1,0067	167,25	169,77	,5715	1,0056	166,95	171,97	,5705
80	1,0280	334,29	336,86	1,0737	1,0268	333,72	338,85	1,0720
100	1,0423	418,24	420,85	1,3050	1,0410	417,52	422,72	1,3030
140	1,0784	587,82	590,52	1,7369	1,0768	586,76	592,15	1,7343
180	1,1261	761,16	763,97	2,1375	1,1240	759,63	765,25	2,1341
200	1,1555	849,9	852,8	2,3294	1,1530	848,1	853,9	2,3255
220	1,1898	940,7	943,7	2,5174	1,1866	938,4	944,4	2,5128
Sat.	1,1973	959,1	962,1	2,5546	1,2859	1147,8	1154,2	2,9202
	p = 75 bar = 7,5 MPa (T_{sat} = 290,59°C)				p = 100 bar = 10,0 MPa (T_{sat} = 311,06°C)			
20	,9984	83,50	90,99	,2950	,9972	83,36	93,33	,2945
40	1,0045	166,64	174,18	,5696	1,0034	166,35	176,38	,5686
80	1,0256	333,15	340,84	1,0704	1,0245	332,59	342,83	1,0688
100	1,0397	416,81	424,62	1,3011	1,0385	416,12	426,50	1,2992
140	1,0752	585,72	593,78	1,7317	1,0737	584,68	595,42	1,7292
180	1,1219	758,13	766,55	2,1308	1,1199	756,65	767,84	2,1275
220	1,1835	936,2	945,1	2,5083	1,1805	934,1	945,9	2,5039
260	1,2696	1124,4	1134,0	2,8763	1,2645	1121,1	1133,7	2,8699
Sat.	1,3677	1282,0	1292,2	3,1649	1,4524	1393,0	1407,6	3,3596
	p = 150 bar = 15,0 MPa (T_{sat} = 342,24°C)				p = 200 bar = 20,0 MPa (T_{sat} = 365,81°C)			
20	,9950	83,06	97,99	,2934	,9928	82,77	102,62	,2923
40	1,0013	165,76	180,78	,5666	,9992	165,17	185,16	,5646
80	1,0222	331,48	346,81	1,0656	1,0199	330,40	350,80	1,0624
100	1,0361	414,74	430,28	1,2955	1,0337	413,39	434,06	1,2917
140	1,0707	582,66	598,72	1,7242	1,0678	580,69	602,04	1,7193
180	1,1159	753,76	770,50	2,1210	1,1120	750,95	773,20	2,1147
220	1,1748	929,9	947,5	2,4953	1,1693	925,9	949,3	2,4870
260	1,2550	1114,6	1133,4	2,8576	1,2462	1108,6	1133,5	2,8459
300	1,3770	1316,6	1337,3	3,2260	1,3596	1306,1	1333,3	3,2071
Sat.	1,6581	1585,6	1610,5	3,6848	2,036	1785,6	1826,3	4,0139
	p = 250 bar = 25,0 MPa				p = 300 bar = 30,0 MPa			
20	,9907	82,47	107,24	,2911	,9886	82,17	111,84	,2899
40	,9971	164,60	189,52	,5626	,9951	164,04	193,89	,5607
100	1,0313	412,08	437,85	1,2881	1,0290	410,78	441,66	1,2844
200	1,1344	834,5	862,8	2,2961	1,1302	831,4	865,3	2,2893
300	1,3442	1296,6	1330,2	3,1900	1,3304	1287,9	1327,8	3,1741

Tabla A.6 Propiedades del agua saturada (sólido-vapor): Tabla de temperaturas

Temp °C	Presión kPa	Volumen específico m^3/kg		Energía interna kJ/kg			Entalpía kJ/kg			Entropía kJ/kg · K		
		Sólido sat. $v_h \times 10^3$	Vapor sat. v_g	Sólido sat. u_i	Sublim. u_{ig}	Vapor sat. u_g	Sólido sat. h_i	Sublim. h_{ig}	Vapor sat. h_g	Sólido sat. s_i	Sublim. s_{ig}	Vapor sat. s_g
,01	,6113	1,0908	206,1	–333,40	2708,7	2375,3	–333,40	2834,8	2501,4	–1,221	10,378	9,156
0	,6108	1,0908	206,3	–333,43	2708,8	2375,3	–333,43	2834,8	2501,3	–1,221	10,378	9,157
–2	,5176	1,0904	241,7	–337,62	2710,2	2372,6	–337,62	2835,3	2497,7	–1,237	10,456	9,219
–4	,4375	1,0901	283,8	–341,78	2711,6	2369,8	–341,78	2835,7	2494,0	–1,253	10,536	9,283
–6	,3689	1,0898	334,2	–345,91	2712,9	2367,0	–345,91	2836,2	2490,3	–1,268	10,616	9,348
–8	,3102	1,0894	394,4	–350,02	2714,2	2364,2	–350,02	2836,6	2486,6	–1,284	10,698	9,414
–10	,2602	1,0891	466,7	–354,09	2715,5	2361,4	–354,09	2837,0	2482,9	–1,299	10,781	9,481
–12	,2176	1,0888	553,7	–358,14	2716,8	2358,7	–358,14	2837,3	2479,2	–1,315	10,865	9,550
–14	,1815	1,0884	658,8	–362,15	2718,0	2355,9	–362,15	2837,6	2475,5	–1,331	10,950	9,619
–16	,1510	1,0881	786,0	–366,14	2719,2	2353,1	–366,14	2837,9	2471,8	–1,346	11,036	9,690
–18	,1252	1,0878	940,5	–370,10	2720,4	2350,3	–370,10	2838,2	2468,1	–1,362	11,123	9,762
–20	,1035	1,0874	1128,6	–374,03	2721,6	2347,5	–374,03	2838,4	2464,3	–1,377	11,212	9,835
–22	,0853	1,0871	1358,4	–377,93	2722,7	2344,7	–377,93	2838,6	2460,6	–1,393	11,302	9,909
–24	,0701	1,0868	1640,1	–381,80	2723,7	2342,0	–381,80	2838,7	2456,9	–1,408	11,394	9,985
–26	,0574	1,0864	1986,4	–385,64	2724,8	2339,2	–385,64	2838,9	2453,2	–1,424	11,486	10,062
–28	,0469	1,0861	2413,7	–389,45	2725,8	2336,4	–389,45	2839,0	2449,5	–1,439	11,580	10,141
–30	,0381	1,0858	2943	–393,23	2726,8	2333,6	–393,23	2839,0	2445,8	–1,455	11,676	10,221
–32	,0309	1,0854	3600	–396,98	2727,8	2330,8	–396,98	2839,1	2442,1	–1,471	11,773	10,303
–34	,0250	1,0851	4419	–400,71	2728,7	2328,0	–400,71	2839,1	2438,4	–1,486	11,872	10,386
–36	,0201	1,0848	5444	–404,40	2729,6	2325,2	–404,40	2839,1	2434,7	–1,501	11,972	10,470
–38	,0161	1,0844	6731	–408,06	2730,5	2322,4	–408,06	2839,0	2430,9	–1,517	12,073	10,556
–40	,0129	1,0841	8354	–411,70	2731,3	2319,6	–411,70	2838,9	2427,2	–1,532	12,176	10,644

Fuente: J. H. Keenan, F. G. Keyes, P. G. Hill y J. G. Moore, *Steam Tables*, Wiley, New York, 1978.

R-22

Tabla A.7 Propiedades del Refrigerante 22 saturado (líquido-vapor): Tabla de temperaturas

Temp. °C	Presión bar	Volumen específico m^3/kg		Energía interna kJ/kg		Entalpía kJ/kg			Entropía kJ/kg · K		Temp. °C
		Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Vapor sat. v_g	Líquido sat. u_f	Vapor sat. u_g	Líquido sat. h_f	Vaporización h_{fg}	Vapor sat. h_g	Líquido sat. s_f	Vapor sat. s_g	
−60	0,3749	0,6833	0,5370	−21,57	203,67	−21,55	245,35	223,81	−0,0964	1,0547	−60
−50	0,6451	0,6966	0,3239	−10,89	207,70	−10,85	239,44	228,60	−0,0474	1,0256	−50
−45	0,8290	0,7037	0,2564	−5,50	209,70	−5,44	236,39	230,95	−0,0235	1,0126	−45
−40	1,0522	0,7109	0,2052	−0,07	211,68	0,00	233,27	233,27	0,0000	1,0005	−40
−36	1,2627	0,7169	0,1730	4,29	213,25	4,38	230,71	235,09	0,0186	0,9914	−36
−32	1,5049	0,7231	0,1468	8,68	214,80	8,79	228,10	236,89	0,0369	0,9828	−32
−30	1,6389	0,7262	0,1355	10,88	215,58	11,00	226,77	237,78	0,0460	0,9787	−30
−28	1,7819	0,7294	0,1252	13,09	216,34	13,22	225,43	238,66	0,0551	0,9746	−28
−26	1,9345	0,7327	0,1159	15,31	217,11	15,45	224,08	239,53	0,0641	0,9707	−26
−22	2,2698	0,7393	0,0997	19,76	218,62	19,92	221,32	241,24	0,0819	0,9631	−22
−20	2,4534	0,7427	0,0926	21,99	219,37	22,17	219,91	242,09	0,0908	0,9595	−20
−18	2,6482	0,7462	0,0861	24,23	220,11	24,43	218,49	242,92	0,0996	0,9559	−18
−16	2,8547	0,7497	0,0802	26,48	220,85	26,69	217,05	243,74	0,1084	0,9525	−16
−14	3,0733	0,7533	0,0748	28,73	221,58	28,97	215,59	244,56	0,1171	0,9490	−14
−12	3,3044	0,7569	0,0698	31,00	222,30	31,25	214,11	245,36	0,1258	0,9457	−12
−10	3,5485	0,7606	0,0652	33,27	223,02	33,54	212,62	246,15	0,1345	0,9424	−10
−8	3,8062	0,7644	0,0610	35,54	223,73	35,83	211,10	246,93	0,1431	0,9392	−8
−6	4,0777	0,7683	0,0571	37,83	224,43	38,14	209,56	247,70	0,1517	0,9361	−6
−4	4,3638	0,7722	0,0535	40,12	225,13	40,46	208,00	248,45	0,1602	0,9330	−4
−2	4,6647	0,7762	0,0501	42,42	225,82	42,78	206,41	249,20	0,1688	0,9300	−2
0	4,9811	0,7803	0,0470	44,73	226,50	45,12	204,81	249,92	0,1773	0,9271	0
2	5,3133	0,7844	0,0442	47,04	227,17	47,46	203,18	250,64	0,1857	0,9241	2
4	5,6619	0,7887	0,0415	49,37	227,83	49,82	201,52	251,34	0,1941	0,9213	4
6	6,0275	0,7930	0,0391	51,71	228,48	52,18	199,84	252,03	0,2025	0,9184	6
8	6,4105	0,7974	0,0368	54,05	229,13	54,56	198,14	252,70	0,2109	0,9157	8
10	6,8113	0,8020	0,0346	56,40	229,76	56,95	196,40	253,35	0,2193	0,9129	10
12	7,2307	0,8066	0,0326	58,77	230,38	59,35	194,64	253,99	0,2276	0,9102	12
16	8,1268	0,8162	0,0291	63,53	231,59	64,19	191,02	255,21	0,2442	0,9048	16
20	9,1030	0,8263	0,0259	68,33	232,76	69,09	187,28	256,37	0,2607	0,8996	20
24	10,164	0,8369	0,0232	73,19	233,87	74,04	183,40	257,44	0,2772	0,8944	24
28	11,313	0,8480	0,0208	78,09	234,92	79,05	179,37	258,43	0,2936	0,8893	28
32	12,556	0,8599	0,0186	83,06	235,91	84,14	175,18	259,32	0,3101	0,8842	32
36	13,897	0,8724	0,0168	88,08	236,83	89,29	170,82	260,11	0,3265	0,8790	36
40	15,341	0,8858	0,0151	93,18	237,66	94,53	166,25	260,79	0,3429	0,8738	40
45	17,298	0,9039	0,0132	99,65	238,59	101,21	160,24	261,46	0,3635	0,8672	45
50	19,433	0,9238	0,0116	106,26	239,34	108,06	153,84	261,90	0,3842	0,8603	50
60	24,281	0,9705	0,0089	120,00	240,24	122,35	139,61	261,96	0,4264	0,8455	60

Fuente: Las tablas A-7 a A-9 se han calculado según las ecuaciones de A. Kamei y S. W. Beyerlein, "A Fundamental Equation for Chlorodifluoromethane (R-22)", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 80, N° 11, 1992, pp. 71-86.

Tabla A.8 Propiedades del Refrigerante 22 saturado (líquido-vapor): Tabla de presiones

Presión bar	Temp. °C	Volumen específico m³/kg		Energía interna kJ/kg		Entalpía kJ/kg			Entropía kJ/kg · K		Presión bar
		Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Vapor sat. v_g	Líquido sat. u_f	Vapor sat. u_g	Líquido sat. h_f	Vaporización h_{fg}	Vapor sat. h_g	Líquido sat. s_f	Vapor sat. s_g	
0,40	−58,86	0,6847	0,5056	−20,36	204,13	−20,34	244,69	224,36	−0,0907	1,0512	0,40
0,50	−54,83	0,6901	0,4107	−16,07	205,76	−16,03	242,33	226,30	−0,0709	1,0391	0,50
0,60	−51,40	0,6947	0,3466	−12,39	207,14	−12,35	240,28	227,93	−0,0542	1,0294	0,60
0,70	−48,40	0,6989	0,3002	−9,17	208,34	−9,12	238,47	229,35	−0,0397	1,0213	0,70
0,80	−45,73	0,7026	0,2650	−6,28	209,41	−6,23	236,84	230,61	−0,0270	1,0144	0,80
0,90	−43,30	0,7061	0,2374	−3,66	210,37	−3,60	235,34	231,74	−0,0155	1,0084	0,90
1,00	−41,09	0,7093	0,2152	−1,26	211,25	−1,19	233,95	232,77	−0,0051	1,0031	1,00
1,25	−36,23	0,7166	0,1746	4,04	213,16	4,13	230,86	234,99	0,0175	0,9919	1,25
1,50	−32,08	0,7230	0,1472	8,60	214,77	8,70	228,15	236,86	0,0366	0,9830	1,50
1,75	−28,44	0,7287	0,1274	12,61	216,18	12,74	225,73	238,47	0,0531	0,9755	1,75
2,00	−25,18	0,7340	0,1123	16,22	217,42	16,37	223,52	239,88	0,0678	0,9691	2,00
2,25	−22,22	0,7389	0,1005	19,51	218,53	19,67	221,47	241,15	0,0809	0,9636	2,25
2,50	−19,51	0,7436	0,0910	22,54	219,55	22,72	219,57	242,29	0,0930	0,9586	2,50
2,75	−17,00	0,7479	0,0831	25,36	220,48	25,56	217,77	243,33	0,1040	0,9542	2,75
3,00	−14,66	0,7521	0,0765	27,99	221,34	28,22	216,07	244,29	0,1143	0,9502	3,00
3,25	−12,46	0,7561	0,0709	30,47	222,13	30,72	214,46	245,18	0,1238	0,9465	3,25
3,50	−10,39	0,7599	0,0661	32,82	222,88	33,09	212,91	246,00	0,1328	0,9431	3,50
3,75	−8,43	0,7636	0,0618	35,06	223,58	35,34	211,42	246,77	0,1413	0,9399	3,75
4,00	−6,56	0,7672	0,0581	37,18	224,24	37,49	209,99	247,48	0,1493	0,9370	4,00
4,25	−4,78	0,7706	0,0548	39,22	224,86	39,55	208,61	248,16	0,1569	0,9342	4,25
4,50	−3,08	0,7740	0,0519	41,17	225,45	41,52	207,27	248,80	0,1642	0,9316	4,50
4,75	−1,45	0,7773	0,0492	43,05	226,00	43,42	205,98	249,40	0,1711	0,9292	4,75
5,00	0,12	0,7805	0,0469	44,86	226,54	45,25	204,71	249,97	0,1777	0,9269	5,00
5,25	1,63	0,7836	0,0447	46,61	227,04	47,02	203,48	250,51	0,1841	0,9247	5,25
5,50	3,08	0,7867	0,0427	48,30	227,53	48,74	202,28	251,02	0,1903	0,9226	5,50
5,75	4,49	0,7897	0,0409	49,94	227,99	50,40	201,11	251,51	0,1962	0,9206	5,75
6,00	5,85	0,7927	0,0392	51,53	228,44	52,01	199,97	251,98	0,2019	0,9186	6,00
7,00	10,91	0,8041	0,0337	57,48	230,04	58,04	195,60	253,64	0,2231	0,9117	7,00
8,00	15,45	0,8149	0,0295	62,88	231,43	63,53	191,52	255,05	0,2419	0,9056	8,00
9,00	19,59	0,8252	0,0262	67,84	232,64	68,59	187,67	256,25	0,2591	0,9001	9,00
10,00	23,40	0,8352	0,0236	72,46	233,71	73,30	183,99	257,28	0,2748	0,8952	10,00
12,00	30,25	0,8546	0,0195	80,87	235,48	81,90	177,04	258,94	0,3029	0,8864	12,00
14,00	36,29	0,8734	0,0166	88,45	236,89	89,68	170,49	260,16	0,3277	0,8786	14,00
16,00	41,73	0,8919	0,0144	95,41	238,00	96,83	164,21	261,04	0,3500	0,8715	16,00
18,00	46,69	0,9104	0,0127	101,87	238,86	103,51	158,13	261,64	0,3705	0,8649	18,00
20,00	51,26	0,9291	0,0112	107,95	239,51	109,81	152,17	261,98	0,3895	0,8586	20,00
24,00	59,46	0,9677	0,0091	119,24	240,22	121,56	140,43	261,99	0,4241	0,8463	24,00

Tabla A.9 Propiedades del Refrigerante 22, vapor sobrecalentado

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 0,4 bar = 0,04 MPa (T_{sat} = −58,86°C)				p = 0,6 bar = 0,06 MPa (T_{sat} = −51,40°C)			
Sat.	0,50559	204,13	224,36	1,0512	0,34656	207,14	227,93	1,0294
−55	0,51532	205,92	226,53	1,0612				
−50	0,52787	208,26	229,38	1,0741	0,34895	207,80	228,74	1,0330
−45	0,54037	210,63	232,24	1,0868	0,35747	210,20	231,65	1,0459
−40	0,55284	213,02	235,13	1,0993	0,36594	212,62	234,58	1,0586
−35	0,56526	215,43	238,05	1,1117	0,37437	215,06	237,52	1,0711
−30	0,57766	217,88	240,99	1,1239	0,38277	217,53	240,49	1,0835
−25	0,59002	220,35	243,95	1,1360	0,39114	220,02	243,49	1,0956
−20	0,60236	222,85	246,95	1,1479	0,39948	222,54	246,51	1,1077
−15	0,61468	225,38	249,97	1,1597	0,40779	225,08	249,55	1,1196
−10	0,62697	227,93	253,01	1,1714	0,41608	227,65	252,62	1,1314
−5	0,63925	230,52	256,09	1,1830	0,42436	230,25	255,71	1,1430
0	0,65151	233,13	259,19	1,1944	0,43261	232,88	258,83	1,1545
	p = 0,8 bar = 0,08 MPa (T_{sat} = −45,73°C)				p = 1,0 bar = 0,10 MPa (T_{sat} = −41,09°C)			
Sat.	0,26503	209,41	230,61	1,0144	0,21518	211,25	232,77	1,0031
−45	0,26597	209,76	231,04	1,0163				
−40	0,27245	212,21	234,01	1,0292	0,21633	211,79	233,42	1,0059
−35	0,27890	214,68	236,99	1,0418	0,22158	214,29	236,44	1,0187
−30	0,28530	217,17	239,99	1,0543	0,22679	216,80	239,48	1,0313
−25	0,29167	219,68	243,02	1,0666	0,23197	219,34	242,54	1,0438
−20	0,29801	222,22	246,06	1,0788	0,23712	221,90	245,61	1,0560
−15	0,30433	224,78	249,13	1,0908	0,24224	224,48	248,70	1,0681
−10	0,31062	227,37	252,22	1,1026	0,24734	227,08	251,82	1,0801
−5	0,31690	229,98	255,34	1,1143	0,25241	229,71	254,95	1,0919
0	0,32315	232,62	258,47	1,1259	0,25747	232,36	258,11	1,1035
5	0,32939	235,29	261,64	1,1374	0,26251	235,04	261,29	1,1151
10	0,33561	237,98	264,83	1,1488	0,26753	237,74	264,50	1,1265
	p = 1,5 bar = 0,15 MPa (T_{sat} = −32,08°C)				p = 2,0 bar = 0,20 MPa (T_{sat} = −25,18°C)			
Sat.	0,14721	214,77	236,86	0,9830	0,11232	217,42	239,88	0,9691
−30	0,14872	215,85	238,16	0,9883				
−25	0,15232	218,45	241,30	1,0011	0,11242	217,51	240,00	0,9696
−20	0,15588	221,07	244,45	1,0137	0,11520	220,19	243,23	0,9825
−15	0,15941	223,70	247,61	1,0260	0,11795	222,88	246,47	0,9952
−10	0,16292	226,35	250,78	1,0382	0,12067	225,58	249,72	1,0076
−5	0,16640	229,02	253,98	1,0502	0,12336	228,30	252,97	1,0199
0	0,16987	231,70	257,18	1,0621	0,12603	231,03	256,23	1,0310
5	0,17331	234,42	260,41	1,0738	0,12868	233,78	259,51	1,0438
10	0,17674	237,15	263,66	1,0854	0,13132	236,54	262,81	1,0555
15	0,18015	239,91	266,93	1,0968	0,13393	239,33	266,12	1,0671
20	0,18355	242,69	270,22	1,1081	0,13653	242,14	269,44	1,0786
25	0,18693	245,49	273,53	1,1193	0,13912	244,97	272,79	1,0899

Tabla A.9 (*Continuación*)

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 2,5 bar = 0,25 MPa (T_{sat} = −19,51°C)				p = 3,0 bar = 0,30 MPa (T_{sat} = −14,66°C)			
Sat.	0,09097	219,55	242,29	0,9586	0,07651	221,34	244,29	0,9502
−15	0,09303	222,03	245,29	0,9703				
−10	0,09528	224,79	248,61	0,9831	0,07833	223,96	247,46	0,9623
−5	0,09751	227,55	251,93	0,9956	0,08025	226,78	250,86	0,9751
0	0,09971	230,33	255,26	1,0078	0,08214	229,61	254,25	0,9876
5	0,10189	233,12	258,59	1,0199	0,08400	232,44	257,64	0,9999
10	0,10405	235,92	261,93	1,0318	0,08585	235,28	261,04	1,0120
15	0,10619	238,74	265,29	1,0436	0,08767	238,14	264,44	1,0239
20	0,10831	241,58	268,66	1,0552	0,08949	241,01	267,85	1,0357
25	0,11043	244,44	272,04	1,0666	0,09128	243,89	271,28	1,0472
30	0,11253	247,31	275,44	1,0779	0,09307	246,80	274,72	1,0587
35	0,11461	250,21	278,86	1,0891	0,09484	249,72	278,17	1,0700
40	0,11669	253,13	282,30	1,1002	0,09660	252,66	281,64	1,0811
	p = 3,5 bar = 0,35 MPa (T_{sat} = −10,35°C)				p = 4,0 bar = 0,40 MPa (T_{sat} = −6,56°C)			
Sat.	0,06605	222,88	246,00	0,9431	0,05812	224,24	247,48	0,9370
−10	0,06619	223,10	246,27	0,9441				
−5	0,06789	225,99	249,75	0,9572	0,05860	225,16	248,60	0,9411
0	0,06956	228,86	253,21	0,9700	0,06011	228,09	252,14	0,9542
5	0,07121	231,74	256,67	0,9825	0,06160	231,02	225,66	0,9670
10	0,07284	234,63	260,12	0,9948	0,06306	233,95	259,18	0,9795
15	0,07444	237,52	263,57	1,0069	0,06450	236,89	262,69	0,9918
20	0,07603	240,42	267,03	1,0188	0,06592	239,83	266,19	1,0039
25	0,07760	243,34	270,50	1,0305	0,06733	242,77	269,71	1,0158
30	0,07916	246,27	273,97	1,0421	0,06872	245,73	273,22	1,0274
35	0,08070	249,22	227,46	1,0535	0,07010	248,71	276,75	1,0390
40	0,08224	252,18	280,97	1,0648	0,07146	251,70	280,28	1,0504
45	0,08376	255,17	284,48	1,0759	0,07282	254,70	283,83	1,0616
	p = 4,5 bar = 0,45 MPa (T_{sat} = −3,08°C)				p = 5,0 bar = 0,50 MPa (T_{sat} = 0,12°C)			
Sat.	0,05189	225,45	248,80	0,9316	0,04686	226,54	249,97	0,9269
0	0,05275	227,29	251,03	0,9399				
5	0,05411	230,28	254,63	0,9529	0,04810	229,52	253,57	0,9399
10	0,05545	233,26	258,21	0,9657	0,04934	232,55	257,22	0,9530
15	0,05676	236,24	261,78	0,9782	0,05056	235,57	260,85	0,9657
20	0,05805	239,22	265,34	0,9904	0,05175	238,59	264,47	0,9781
25	0,05933	242,20	268,90	1,0025	0,05293	241,61	268,07	0,9903
30	0,06059	245,19	272,46	1,0143	0,05409	244,63	271,68	1,0023
35	0,06184	248,19	276,02	1,0259	0,05523	247,66	275,28	1,0141
40	0,06308	251,20	279,59	1,0374	0,05636	250,70	278,89	1,0257
45	0,06430	254,23	283,17	1,0488	0,05748	253,76	282,50	1,0371
50	0,06552	257,28	286,76	1,0600	0,05859	256,82	286,12	1,0484
55	0,06672	260,34	290,36	1,0710	0,05969	259,90	289,75	1,0595

Tabla A.9 *(Continuación)*

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 5,5 bar = 0,55 MPa (T_{sat} = 3,08°C)				p = 6,0 bar = 0,60 MPa (T_{sat} = 5,85°C)			
Sat.	0,04271	227,53	251,02	0,9226	0,03923	228,44	251,98	0,9186
5	0,04317	228,72	252,46	0,9278				
10	0,04433	231,81	256,20	0,9411	0,04015	231,05	255,14	0,9299
15	0,04547	234,89	259,90	0,9540	0,04122	234,18	258,91	0,9431
20	0,04658	237,95	263,57	0,9667	0,04227	237,29	262,65	0,9560
25	0,04768	241,01	267,23	0,9790	0,04330	240,39	266,37	0,9685
30	0,04875	244,07	270,88	0,9912	0,04431	243,49	270,07	0,9808
35	0,04982	247,13	274,53	1,0031	0,04530	246,58	273,76	0,9929
40	0,05086	250,20	278,17	1,0148	0,04628	249,68	277,45	1,0048
45	0,05190	253,27	281,82	1,0264	0,04724	252,78	281,13	1,0164
50	0,05293	256,36	285,47	1,0378	0,04820	255,90	284,82	1,0279
55	0,05394	259,46	289,13	1,0490	0,04914	259,02	288,51	1,0393
60	0,05495	262,58	292,80	1,0601	0,05008	262,15	292,20	1,0504
	p = 7,0 bar = 0,70 MPa (T_{sat} = 10,91°C)				p = 8,0 bar = 0,80 MPa (T_{sat} = 15,45°C)			
Sat.	0,03371	230,04	253,64	0,9117	0,02953	231,43	255,05	0,9056
15	0,03451	232,70	256,86	0,9229				
20	0,03547	235,92	260,75	0,9363	0,03033	234,47	258,74	0,9182
25	0,03639	239,12	264,59	0,9493	0,03118	237,76	262,70	0,9315
30	0,03730	242,29	268,40	0,9619	0,03202	241,04	266,66	0,9448
35	0,03819	245,46	272,19	0,9743	0,03283	244,28	270,54	0,9574
40	0,03906	248,62	275,96	0,9865	0,03363	247,52	274,42	0,9700
45	0,03992	251,78	279,72	0,9984	0,03440	250,74	278,26	0,9821
50	0,04076	254,94	283,48	1,0101	0,03517	253,96	282,10	0,9941
55	0,04160	258,11	287,23	1,0216	0,03592	257,18	285,92	1,0058
60	0,04242	261,29	290,99	1,0330	0,03667	260,40	289,74	1,0174
65	0,04324	264,48	294,75	1,0442	0,03741	263,64	293,56	1,0287
70	0,04405	267,68	298,51	1,0552	0,03814	266,87	297,38	1,0400
	p = 9,0 bar = 0,90 MPa (T_{sat} = 19,59°C)				p = 10,0 bar = 1,00 MPa (T_{sat} = 23,40°C)			
Sat.	0,02623	232,64	256,25	0,9001	0,02358	233,71	257,28	0,8952
20	0,02630	232,92	256,59	0,9013				
30	0,02789	239,73	264,83	0,9289	0,02457	238,34	262,91	0,9139
40	0,02939	246,37	272,82	0,9549	0,02598	245,18	271,17	0,9407
50	0,03082	252,95	280,68	0,9795	0,02732	251,90	279,22	0,9660
60	0,03219	259,49	288,46	1,0033	0,02860	258,56	287,15	0,9902
70	0,03353	266,04	296,21	1,0262	0,02984	265,19	295,03	1,0135
80	0,03483	272,62	303,96	1,0484	0,03104	271,84	302,88	1,0361
90	0,03611	279,23	311,73	1,0701	0,03221	278,52	310,74	1,0580
100	0,03736	285,90	319,53	1,0913	0,03337	285,24	318,61	1,0794
110	0,03860	292,63	327,37	1,1120	0,03450	292,02	326,52	1,1003
120	0,03982	299,42	335,26	1,1323	0,03562	298,85	334,46	1,1207
130	0,04103	306,28	343,21	1,1523	0,03672	305,74	342,46	1,1408
140	0,04223	313,21	351,22	1,1719	0,03781	312,70	350,51	1,1605
150	0,04342	320,21	359,29	1,1912	0,03889	319,74	358,63	1,1790

Tabla A.9 *(Continuación)*

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 12,0 bar = 1,2 MPa (T_{sat} = 30,25°C)				p = 14,0 bar = 1,4 MPa (T_{sat} = 36,29°C)			
Sat.	0,01955	235,48	258,94	0,8864	0,01662	236,89	260,16	0,8786
40	0,02083	242,63	267,62	0,9146	0,01708	239,78	263,70	0,8900
50	0,02204	249,69	276,14	0,9413	0,01823	247,29	272,81	0,9186
60	0,02319	256,60	284,43	0,9666	0,01929	254,52	281,53	0,9452
70	0,02428	263,44	292,58	0,9907	0,02029	261,60	290,01	0,9703
80	0,02534	270,25	300,66	1,0139	0,02125	268,60	298,34	0,9942
90	0,02636	277,07	308,70	1,0363	0,02217	275,56	306,60	1,0172
100	0,02736	283,90	316,73	1,0582	0,02306	282,52	314,80	1,0395
110	0,02834	290,77	324,78	1,0794	0,02393	289,49	323,00	1,0612
120	0,02930	297,69	332,85	1,1002	0,02478	296,50	331,19	1,0823
130	0,03024	304,65	340,95	1,1205	0,02562	303,55	339,41	1,1029
140	0,03118	311,68	349,09	1,1405	0,02644	310,64	347,65	1,1231
150	0,03210	318,77	357,29	1,1601	0,02725	317,79	355,94	1,1429
160	0,03301	325,92	365,54	1,1793	0,02805	324,99	364,26	1,1624
170	0,03392	333,14	373,84	1,1983	0,02884	332,26	372,64	1,1815
	p = 16,0 bar = 1,60 MPa (T_{sat} = 41,73°C)				p = 18,0 bar = 1,80 MPa (T_{sat} = 46,69°C)			
Sat.	0,01440	238,00	261,04	0,8715	0,01265	238,86	261,64	0,8649
50	0,01533	244,66	269,18	0,8971	0,01301	241,72	265,14	0,8758
60	0,01634	252,29	278,43	0,9252	0,01401	249,86	275,09	0,9061
70	0,01728	259,65	287,30	0,9515	0,01492	257,57	284,43	0,9337
80	0,01817	266,86	295,93	0,9762	0,01576	265,04	293,40	0,9595
90	0,01901	274,00	304,42	0,9999	0,01655	272,37	302,16	0,9839
100	0,01983	281,09	312,82	1,0228	0,01731	279,62	310,77	1,0073
110	0,02062	288,18	321,17	1,0448	0,01804	286,83	319,30	1,0299
120	0,02139	295,28	329,51	1,0663	0,01874	294,04	327,78	1,0517
130	0,02214	302,41	337,84	1,0872	0,01943	301,26	336,24	1,0730
140	0,02288	309,58	346,19	1,1077	0,02011	308,50	344,70	1,0937
150	0,02361	316,79	354,56	1,1277	0,02077	315,78	353,17	1,1139
160	0,02432	324,05	362,97	1,1473	0,02142	323,10	361,66	1,1338
170	0,02503	331,37	371,42	1,1666	0,02207	330,47	370,19	1,1532
	p = 20,0 bar = 2,00 MPa (T_{sat} = 51,26°C)				p = 24,0 bar = 2,4 MPa (T_{sat} = 59,46°C)			
Sat.	0,01124	239,51	261,98	0,8586	0,00907	240,22	261,99	0,8463
60	0,01212	247,20	271,43	0,8873	0,00913	240,78	262,68	0,8484
70	0,01300	255,35	281,36	0,9167	0,01006	250,30	274,43	0,8831
80	0,01381	263,12	290,74	0,9436	0,01085	258,89	284,93	0,9133
90	0,01457	270,67	299,80	0,9689	0,01156	267,01	294,75	0,9407
100	0,01528	278,09	308,65	0,9929	0,01222	274,85	304,18	0,9663
110	0,01596	285,44	317,37	1,0160	0,01284	282,53	313,35	0,9906
120	0,01663	292,76	326,01	1,0383	0,01343	290,11	322,35	1,0137
130	0,01727	300,08	334,61	1,0598	0,01400	297,64	331,25	1,0361
140	0,01789	307,40	343,19	1,0808	0,01456	305,14	340,08	1,0577
150	0,01850	314,75	351,76	1,1013	0,01509	312,64	348,87	1,0787
160	0,01910	322,14	360,34	1,1214	0,01562	320,16	357,64	1,0992
170	0,01969	329,56	368,95	1,1410	0,01613	327,70	366,41	1,1192
180	0,02027	337,03	377,58	1,1603	0,01663	335,27	375,20	1,1388

Tabla A.10 Propiedades del Refrigerante 134a saturado (líquido-vapor): Tabla de temperaturas

Temp. °C	Presión bar	Volumen específico m^3/kg		Energía interna kJ/kg		Entalpía kJ/kg			Entropía kJ/kg · K		Temp. °C
		Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Vapor sat. v_g	Líquido sat. u_f	Vapor sat. u_g	Líquido sat. h_f	Vaporización h_{fg}	Vapor sat. h_g	Líquido sat. s_f	Vapor sat. s_g	
−40	0,5164	0,7055	0,3569	−0,04	204,45	0,00	222,88	222,88	0,0000	0,9560	−40
−36	0,6332	0,7113	0,2947	4,68	206,73	4,73	220,67	225,40	0,0201	0,9506	−36
−32	0,7704	0,7172	0,2451	9,47	209,01	9,52	218,37	227,90	0,0401	0,9456	−32
−28	0,9305	0,7233	0,2052	14,31	211,29	14,37	216,01	230,38	0,0600	0,9411	−28
−26	1,0199	0,7265	0,1882	16,75	212,43	16,82	214,80	231,62	0,0699	0,9390	−26
−24	1,1 f60	0,7296	0,1728	19,21	213,57	19,29	213,57	232,85	0,0798	0,9370	−24
−22	1,2192	0,7328	0,1590	21,68	214,70	21,77	212,32	234,08	0,0897	0,9351	−22
−20	1,3299	0,7361	0,1464	24,17	215,84	24,26	211,05	235,31	0,0996	0,9332	−20
−18	1,4483	0,7395	0,1350	26,67	216,97	26,77	209,76	236,53	0,1094	0,9315	−18
−16	1,5748	0,7428	0,1247	29,18	218,10	29,30	208,45	237,74	0,1192	0,9298	−16
−12	1,8540	0,7498	0,1068	34,25	220,36	34,39	205,77	240,15	0,1388	0,9267	−12
−8	2,1704	0,7569	0,0919	39,38	222,60	39,54	203,00	242,54	0,1583	0,9239	−8
−4	2,5274	0,7644	0,0794	44,56	224,84	44,75	200,15	244,90	0,1777	0,9213	−4
0	2,9282	0,7721	0,0689	49,79	227,06	50,02	197,21	247,23	0,1970	0,9190	0
4	3,3765	0,7801	0,0600	55,08	229,27	55,35	194,19	249,53	0,2162	0,9169	4
8	3,8756	0,7884	0,0525	60,43	231,46	60,73	191,07	251,80	0,2354	0,9150	8
12	4,4294	0,7971	0,0460	65,83	233,63	66,18	187,85	254,03	0,2545	0,9132	12
16	5,0416	0,8062	0,0405	71,29	235,78	71,69	184,52	256,22	0,2735	0,9116	16
20	5,7160	0,8157	0,0358	76,80	237,91	77,26	181,09	258,36	0,2924	0,9102	20
24	6,4566	0,8257	0,0317	82,37	240,01	82,90	177,55	260,45	0,3113	0,9089	24
26	6,8530	0,8309	0,0298	85,18	241,05	85,75	175,73	261,48	0,3208	0,9082	26
28	7,2675	0,8362	0,0281	88,00	242,08	88,61	173,89	262,50	0,3302	0,9076	28
30	7,7006	0,8417	0,0265	90,84	243,10	91,49	172,00	263,50	0,3396	0,9070	30
32	8,1528	0,8473	0,0250	93,70	244,12	94,39	170,09	264,48	0,3490	0,9064	32
34	8,6247	0,8530	0,0236	96,58	245,12	97,31	168,14	265,45	0,3584	0,9058	34
36	9,1168	0,8590	0,0223	99,47	246,11	100,25	166,15	266,40	0,3678	0,9053	36
38	9,6298	0,8651	0,0210	102,38	247,09	103,21	164,12	267,33	0,3772	0,9047	38
40	10,164	0,8714	0,0199	105,30	248,06	106,19	162,05	268,24	0,3866	0,9041	40
42	10,720	0,8780	0,0188	108,25	249,02	109,19	159,94	269,14	0,3960	0,9035	42
44	11,299	0,8847	0,0177	111,22	249,96	112,22	157,79	270,01	0,4054	0,9030	44
48	12,526	0,8989	0,0159	117,22	251,79	118,35	153,33	271,68	0,4243	0,9017	48
52	13,851	0,9142	0,0142	123,31	253,55	124,58	148,66	273,24	0,4432	0,9004	52
56	15,278	0,9308	0,0127	129,51	255,23	130,93	143,75	274,68	0,4622	0,8990	56
60	16,813	0,9488	0,0114	135,82	256,81	137,42	138,57	275,99	0,4814	0,8973	60
70	21,162	1,0027	0,0086	152,22	260,15	154,34	124,08	278,43	0,5302	0,8918	70
80	26,324	1,0766	0,0064	169,88	262,14	172,71	106,41	279,12	0,5814	0,8827	80
90	32,435	1,1949	0,0046	189,82	261,34	193,69	82,63	276,32	0,6380	0,8655	90
100	39,742	1,5443	0,0027	218,60	248,49	224,74	34,40	259,13	0,7196	0,8117	100

Fuente: Las tablas A-10 a A-12 se han calculado según las ecuaciones de D. P. Wilson y R. S. Basu, "Thermodynamic Properties of a New Stratospherically Safe Working Fluid-Refrigerant 134a", *ASHRAE Trans.*, Vol. 94, Pt. 2, 1988, pp. 2095-2118.

R-134a

Tabla A.11 Propiedades del Refrigerante 134a saturado (líquido-vapor): Tabla de presiones

Presión bar	Temp. °C	Volumen específico m³/kg: Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Volumen específico m³/kg: Vapor sat. v_g	Energía interna kJ/kg: Líquido sat. u_f	Energía interna kJ/kg: Vapor sat. u_g	Entalpía kJ/kg: Líquido sat. h_f	Entalpía kJ/kg: Vaporización h_{fg}	Entalpía kJ/kg: Vapor sat. h_g	Entropía kJ/kg · K: Líquido sat. s_f	Entropía kJ/kg · K: Vapor sat. s_g	Presión bar
0,6	–37,07	0,7097	0,3100	3,41	206,12	3,46	221,27	224,72	0,0147	0,9520	0,6
0,8	–31,21	0,7184	0,2366	10,41	209,46	10,47	217,92	228,39	0,0440	0,9447	0,8
1,0	–26,43	0,7258	0,1917	16,22	212,18	16,29	215,06	231,35	0,0678	0,9395	1,0
1,2	–22,36	0,7323	0,1614	21,23	214,50	21,32	212,54	233,86	0,0879	0,9354	1,2
1,4	–18,80	0,7381	0,1395	25,66	216,52	25,77	1210,27	236,04	0,1055	0,9322	1,4
1,6	–15,62	0,7435	0,1229	29,66	218,32	29,78	208,19	237,97	0,1211	0,9295	1,6
1,8	–12,73	0,7485	0,1098	33,31	219,94	33,45	206,26	239,71	0,1352	0,9273	1,8
2,0	–10,09	0,7532	0,0993	36,69	221,43	36,84	204,46	241,30	0,1481	0,9253	2,0
2,4	–5,37	0,7618	0,0834	42,77	224,07	42,95	201,14	244,09	0,1710	0,9222	2,4
2,8	–1,23	0,7697	0,0719	48,18	226,38	48,39	198,13	246,52	0,1911	0,9197	2,8
3,2	2,48	0,7770	0,0632	53,06	228,43	53,31	195,35	248,66	0,2089	0,9177	3,2
3,6	5,84	0,7839	0,0564	57,54	230,28	57,82	192,76	250,58	0,2251	0,9160	3,6
4,0	8,93	0,7904	0,0509	61,69	231,97	62,00	190,32	252,32	0,2399	0,9145	4,0
5,0	15,74	0,8056	0,0409	70,93	235,64	71,33	184,74	256,07	0,2723	0,9117	5,0
6,0	21,58	0,8196	0,0341	78,99	238,74	79,48	179,71	259,19	0,2999	0,9097	6,0
7,0	26,72	0,8328	0,0292	86,19	241,42	86,78	175,07	261,85	0,3242	0,9080	7,0
8,0	31,33	0,8454	0,0255	92,75	243,78	93,42	170,73	264,1,5	0,3459	0,9066	8,0
9,0	35,53	0,8576	0,0226	98,79	245,88	99,56	166,62	266,18	0,3656	0,9054	9,0
10,0	39,39	0,8695	0,0202	104,42	247,77	105,29	162,68	267,97	0,3838	0,9043	10,0
12,0	46,32	0,8928	0,0166	114,69	251,03	115,76	155,23	270,99	0,4164	0,9023	12,0
14,0	52,43	0,9159	0,0140	123.98	253,74	125,26	148,14	273,40	0,4453	0,9003	14,0
16,0	57,92	0,9392	0,0121	132,52	256,00	134,02	141,31	275,33	0,4714	0,8982	16,0
18,0	62,91	0,9631	0,0105	140,49	257,88	142,22	134,60	276,83	0,4954	0,8959	18,0
20,0	67,49	0,9878	0,0093	148,02	259,41	149,99	127,95	277,94	0,5178	0,8934	20,0
25,0	77,59	1,0562	0,0069	165,48	261,84	168,12	111,06	279,17	0,5687	0,8854	25,0
30,0	86,22	1,1416	0,0053	181,88	262,16	185,30	92,71	278,01	0,6156	0,8735	30,0

Tabla A.12 Propiedades del Refrigerante 134a, vapor sobrecalentado

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 0,6 bar = 0,06 MPa (T_{sat} = −37,07°C)				p = 1,0 bar = 0,10 MPa (T_{sat} = −26,43°C)			
Sat.	0,31003	206,12	224,72	0,9520	0,19170	212,18	231,35	0,9395
−20	0,33536	217,86	237,98	1,0062	0,19770	216,77	236,54	0,9602
−10	0,34992	224,97	245,96	1,0371	0,20686	224,01	244,70	0,9918
0	0,36433	232,24	254,10	1,0675	0,21587	231,41	252,99	1,0227
10	0,37861	239,69	262,41	1,0973	0,22473	238,96	261,43	1,0531
20	0,39279	247,32	270,89	1,1267	0,23349	246,67	270,02	1,0829
30	0,40688	255,12	279,53	1,1557	0,24216	254,54	278,76	1,1122
40	0,42091	263,10	288,35	1,1844	0,25076	262,58	287,66	1,1411
50	0,43487	271,25	297,34	1,2126	0,25930	270,79	296,72	1,1696
60	0,44879	279,58	306,5 t	1,2405	0,26779	279,16	305,94	1,1977
70	0,46266	288,08	315,84	1,2681	0,27623	287,70	315,32	1,2254
80	0,47650	296,75	325,34	1,2954	0,28464	296,40	324,87	1,2528
90	0,49031	305,58	335,00	1,3224	0,29302	305,27	334,57	1,2799
	p = 1,4 bar = 0,14 MPa (T_{sat} = −18,80°C)				p = 1,8 bar = 0,18 MPa (T_{sat} = −42,73°C)			
Sat.	0,13945	216,52	236,04	0,9322	0,10983	219,94	239,71	0,9273
−10	0,14549	223,03	243,40	0,9606	0,11135	222,02	242,06	0,9362
0	0,15219	230,55	251,86	0,9922	0,11678	229,67	250,69	0,9684
10	0,15875	238,21	260,43	1,0230	0,12207	237,44	259,41	0,9998
20	0,16520	246,01	269,13	1,0532	0,12723	245,33	268,23	1,0304
30	0,17155	253,96	277,97	1,0828	0,13230	253,36	277,17	1,0604
40	0,17783	262,06	286,96	1,1120	0,13730	261,53	286,24	1,0898
50	0,18404	270,32	296,09	1,1407	0,14222	269,85	295,45	1,1187
60	0,19020	278,74	305,37	1,1690	0,14710	278,31	304,79	1,1472
70	0,19633	287,32	314,80	1,1969	0,15193	286,93	314,28	1,1753
80	0,20241	296,06	324,39	1,2244	0,15672	295,71	323,92	1,2030
90	0,20846	304,95	334,14	1,2516	0,16148	304,63	333,70	1,2303
100	0,21449	314,01	344,04	1,2785	0,16622	313,72	343,63	1,2573
	p = 2,0 bar = 0,20 MPa (T_{sat} = −10,09°C)				p = 2,4 bar = 0,24 MPa (T_{sat} = −5,37°C)			
Sat.	0,09933	221,43	241,30	0,9253	0,08343	224,07	244,09	0,9222
−10	0,09938	221,50	241,38	0,9256				
0	0,10438	229,23	250,10	0,9582	0,08574	228,31	248,89	0,9399
10	0,10922	237,05	258,89	0,9898	0,08993	236,26	257,84	0,9721
20	0,11394	244,99	267,78	1,0206	0,09399	244,30	266,85	1,0034
30	0,11856	253,06	276,77	1,0508	0,09794	252,45	275,95	1,0339
40	0,12311	261,26	285,88	1,0804	0,10181	260,72	285,16	1,0637
50	0,12758	269,61	295,12	1,1094	0,10562	269,12	294,47	1,0930
60	0,13201	278,10	304,50	1,1380	0,10937	277,67	303,91	1,1218
70	0,13639	286,74	314,02	1,1661	0,11307	286,35	313,49	1,1501
80	0,14073	295,53	323,68	1,1939	0,11674	295,18	323,19	1,1780
90	0,14504	304,47	333,48	1,2212	0,12037	304,15	333,04	1,2055
100	0,14932	313,57	343,43	1,2483	0,12398	313,27	343,03	1,2326

Tabla A.12 (*Continuación*)

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 2,8 bar = 0,28 MPa (T_{sat} = −1,23°C)				p = 3,2 bar = 0,32 MPa (T_{sat} = 2,48°C)			
Sat.	0,07193	226,38	246,52	0,9197	0,06322	228,43	248,66	0,9177
0	0,07240	227,37	247,64	0,9238				
10	0,07613	235,44	256,76	0,9566	0,06576	234,61	255,65	0,9427
20	0,07972	243,59	265,91	0,9883	0,06901	242,87	264,95	0,9749
30	0,08320	251,83	275,12	1,0192	0,07214	251,19	274,28	1,0062
40	0,08660	260,17	284,42	1,0494	0,07518	259,61	283,67	1,0367
50	0,08992	268,64	293,81	1,0789	0,07815	268,14	293,15	1,0665
60	0,09319	277,23	303,32	1,1079	0,08106	276,79	302,72	1,0957
70	0,09641	285,96	312,95	1,1364	0,08392	285,56	312,41	1,1243
80	0,09960	294,82	322,71	1,1644	0,08674	294,46	322,22	1,1525
90	0,10275	303,83	332,60	1,1920	0,08953	303,50	332,15	1,1802
100	0,10587	312,98	342,62	1,2193	0,09229	312,68	342,21	1,2076
110	0,10897	322,27	352,78	1,2461	0,09503	322,00	352,40	1,2345
120	0,11205	331,71	363,08	1,2727	0,09774	331,45	362,73	1,2611
	p = 4,0 bar = 0,40 MPa (T_{sat} = 8,93°C)				p = 5,0 bar = 0,50 MPa (T_{sat} = 15,74°C)			
Sat.	0,05089	231,97	252,32	0,9145	0,04086	235,64	256,07	0,9117
10	0,05119	232,87	253,35	0,9182				
20	0,05397	241,37	262,96	0,9515	0,04188	239,40	260,34	0,9264
30	0,05662	249,89	272,54	0,9837	0,04416	248,20	270,28	0,9597
40	0,05917	258,47	282,14	1,0148	0,04633	256,99	280,16	0,9918
50	0,06164	267,13	291,79	1,0452	0,04842	265,83	290,04	1,0229
60	0,06405	275,89	301,51	1,0748	0,05043	274,73	299,95	1,0531
70	0,06641	284,75	311,32	1,1038	0,05240	283,72	309,92	1,0825
80	0,06873	293,73	321,23	1,1322	0,05432	292,80	319,96	1,1114
90	0,07102	302,84	331,25	1,1602	0,05620	302,00	330,10	1,1397
100	0,07327	312,07	341,38	1,1878	0,05805	311,31	340,33	1,1675
110	0,07550	321,44	351,64	1,2149	0,05988	320,74	350,68	1,1949
120	0,07771	330,94	362,03	1,2417	0,06168	330,30	361,14	1,2218
130	0,07991	340,58	372,54	1,2681	0,06347	339,98	371,72	1,2484
140	0,08208	350,35	383,18	1,2941	0,06524	349,79	382,42	1,2746
	p = 6,0 bar = 0,60 MPa (T_{sat} = 21,58°C)				p = 7,0 bar = 0,70 MPa (T_{sat} = 26,72°C)			
Sat.	0,03408	238,74	259,19	0,9097	0,02918	241,42	261,85	0,9080
30	0,03581	246,41	267,89	0,9388	0,02979	244,51	265,37	0,9197
40	0,03774	255,45	278,09	0,9719	0,03157	253,83	275,93	0,9539
50	0,03958	264,48	288,23	1,0037	0,03324	263,08	286,35	0,9867
60	0,04134	273,54	298,35	1,0346	0,03482	272,31	296,69	1,0182
70	0,04304	282,66	308,48	1,0645	0,03634	281,57	307,01	1,0487
80	0,04469	291,86	318,67	1,0938	0,03781	290,88	317,35	1,0784
90	0,04631	301,14	328,93	1,1225	0,03924	300,27	327,74	1,1074
100	0,04790	310,53	339,27	1,1505	0,04064	309,74	338,19	1,1358
110	0,04946	320,03	349,70	1,1781	0,04201	319,31	348,71	1,1637
120	0,05099	329,64	360,24	1,2053	0,04335	328,98	359,33	1,1910
130	0,05251	339,38	370,88	1,2320	0,04468	338,76	370,04	1,2179
140	0,05402	349,23	381,64	1,2584	0,04599	348,66	380,86	1,2444
150	0,05550	359,21	392,52	1,2844	0,04729	358,68	391,79	1,2706
160	0,05698	369,32	403,51	1,3100	0,04857	368,82	402,82	1,2963

Tabla A.12 (*Continuación*)

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 8,0 bar = 0,80 MPa (T_{sat} = 31,33°C)				p = 9,0 bar = 0,90 MPa (T_{sat} = 35,53°C)			
Sat.	0,02547	243,78	264,15	0,9066	0,02255	245,88	266,18	0,9054
40	0,02691	252,13	273,66	0,9374	0,02325	250,32	271,25	0,9217
50	0,02846	261,62	284,39	0,9711	0,02472	260,09	282,34	0,9566
60	0,02992	271,04	294,98	1,0034	0,02609	269,72	293,21	0,9897
70	0,03131	280,45	305,50	1,0345	0,02738	279,30	303,94	1,0214
80	0,03264	289,89	316,00	1,0647	0,02861	288,87	314,62	1,0521
90	0,03393	299,37	326,52	1,0940	0,02980	298,46	325,28	1,0819
100	0,03519	308,93	337,08	1,1227	0,03095	308,11	335,96	1,1109
110	0,03642	318,57	347,71	1,1508	0,03207	317,82	346,68	1,1392
120	0,03762	328,31	358,40	1,1784	0,03316	327,62	357,47	1,1670
130	0,03881	338,14	369,19	1,2055	0,03423	337,52	368,33	1,1943
140	0,03997	348,09	380,07	1,2321	0,03529	347,51	379,27	1,2211
150	0,04113	358,15	391,05	1,2584	0,03633	357,61	390,31	1,2475
160	0,04227	368,32	402,14	1,2843	0,03736	367,82	401,44	1,2735
170	0,04340	378,61	413,33	1,3098	0,03838	378,14	412,68	1,2992
180	0,04452	389,02	424,63	1,3351	0,03939	388,57	424,02	1,3245
	p = 10,0 bar = 1,00 MPa (T_{sat} = 39,39°C)				p = 12,0 bar = 1,20 MPa (T_{sat} = 46,32°C)			
Sat.	0,02020	247,77	267,97	0,9043	0,01663	251,03	270,99	0,9023
40	0,02029	248,39	268,68	0,9066				
50	0,02171	258,48	280,19	0,9428	0,01712	254,98	275,52	0,9164
60	0,02301	268,35	291,36	0,9768	0,01835	265,42	287,44	0,9527
70	0,02423	278,11	302,34	1,0093	0,01947	275,59	298-96	0,9868
80	0,02538	287,82	313,20	1,0405	0,02051	285,62	310,24	1,0192
90	0,02649	297,53	324,01	1,0707	0,02150	295,59	321,39	1,0503
100	0,02755	307,27	334,82	1,1000	0,02244	305,54	332,47	1,0804
110	0,02858	317,06	345,65	1,1286	0,02335	315,50	343,52	1,1096
120	0,02959	326,93	356,52	1,1567	0,02423	325,51	354,58	1,1381
130	0,03058	336,88	367,46	1,1841	0,02508	335,58	365,68	1,1660
140	0,03154	346,92	378,46	1,2111	0,02592	345,73	376-83	1,1933
150	0,03250	357,06	389,56	1,2376	0,02674	355,95	388-04	1,2201
160	0,03344	367,31	400,74	1,2638	0,02754	366,27	399,33	1,2465
170	0,03436	377,66	412,02	1,2895	0,02834	376,69	410,70	1,2724
180	0,03528	388,12	423,40	1,3149	0,02912	387,21	422,16	1,2980
	p = 14,0 bar = 1,40 MPa (T_{sat} = 52,43°C)				p = 16,0 bar = 1,60 MPa (T_{sat} = 57,92°C)			
Sat.	0,01405	253,74	273,40	0,9003	0,01208	256,00	275,33	0,8982
60	0,01495	262,17	283,10	0,9297	0,01233	258,48	278,20	0,9069
70	0,01603	272,87	295,31	0,9658	0,01340	269,89	291,33	0,9457
80	0,01701	283,29	307,10	0,9997	0,01435	280,78	303,74	0,9813
90	0,01792	293,55	318,63	1,0319	0,01521	291,39	315,72	1,0148
100	0,01878	303,73	330,02	1,0628	0,01601	301,84	327,46	1,0467
110	0,01960	313,88	341,32	1,0927	0,01677	312,20	339,04	1,0773
120	0,02039	324,05	352,59	1,1218	0,01750	322,53	350,53	1,1069
130	0,02115	334,25	363,86	1,1501	0,01820	332,87	361,99	1,1357
140	0,02189	344,50	375,15	1,1777	0,01887	343,24	373,44	1,1638
150	0,02262	354,82	386,49	1,2048	0,01953	353,66	384,91	1,1912
160	0,02333	365,22	397,89	1,2315	0,02017	364,15	396,43	1,2181
170	0,02403	375,71	409,36	1,2576	0,02080	374,71	407,99	1,2445
180	0,02472	386,29	420,90	1,2834	0,02142	385,35	419,62	1,2704
190	0,02541	396,96	432,53	1,3088	0,02203	396,08	431,33	1,2960
200	0,02608	407,73	444,24	1,3338	0,02263	406,90	443,11	1,3212

Tabla A.13 Propiedades del Amoníaco saturado (líquido-vapor): Tabla de temperaturas

Temp. °C	Presión bar	Volumen específico m³/kg		Energía interna kJ/kg		Entalpía kJ/kg			Entropía kJ/kg · K		Temp. °C
		Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Vapor sat. v_g	Líquido sat. u_f	Vapor sat. u_g	Líquido sat. h_f	Vaporización h_{fg}	Vapor sat. h_g	Líquido sat. s_f	Vapor sat. s_g	
−50	0,4086	1,4245	2,6265	−43,94	1264,99	−43,88	1416,20	1372,32	−0,1922	6,1543	−50
−45	0,5453	1,4367	2,0060	−22,03	1271,19	−21,95	1402,52	1380,57	−0,0951	6,0523	−45
−40	0,7174	1,4493	1,5524	−0,10	1277,20	0,00	1388,56	1388,56	0,0000	5,9557	−40
−36	0,8850	1,4597	1,2757	17,47	1281,87	17,60	1377,17	1394,77	0,0747	5,8819	−36
−32	1,0832	1,4703	1,0561	35,09	1286,41	35,25	1365,55	1400,81	0,1484	5,8111	−32
−30	1,1950	1,4757	0,9634	43,93	1288,63	44,10	1359,65	1403,75	0,1849	5,7767	−30
−28	1,3159	1,4812	0,8803	52,78	1290,82	52,97	1353,68	1406,66	0,2212	5,7430	−28
−26	1,4465	1,4867	0,8056	61,65	1292,97	61,86	1347,65	1409,51	0,2572	5,7100	−26
−22	1,7390	1,4980	0,6780	79,46	1297,18	79,72	1335,36	1415,08	0,3287	5,6457	−22
−20	1,9019	1,5038	0,6233	88,40	1299,23	88,68	1329,10	1417,79	0,3642	5,6144	−20
−18	2,0769	1,5096	0,5739	97,36	1301,25	97,68	1322,77	1420,45	0,3994	5,5837	−18
−16	2,2644	1,5155	0,5291	106,36	1303,23	106,70	1316,35	1423,05	0,4346	5,5536	−16
−14	2,4652	1,5215	0,4885	115,37	1305,17	115,75	1309,86	1425,61	0,4695	5,5239	−14
−12	2,6798	1,5276	0,4516	124,42	1307,08	124,83	1303,28	1428,11	0,5043	5,4948	−12
−10	2,9089	1,5338	0,4180	133,50	1308,95	133,94	1296,61	1430,55	0,5389	5,4662	−10
−8	3,1532	1,5400	0,3874	142,60	1310,78	143,09	1289,86	1432,95	0,5734	5,4380	−8
−6	3,4134	1,5464	0,3595	151,74	1312,57	152,26	1283,02	1435,28	0,6077	5,4103	−6
−4	3,6901	1,5528	0,3340	160,88	1314,32	161,46	1276,10	1437,56	0,6418	5,3831	−4
−2	3,9842	1,5594	0,3106	170,07	1316,04	170,69	1269,08	1439,78	0,6759	5,3562	−2
0	4,2962	1,5660	0,2892	179,29	1317,71	179,96	1261,97	1441,94	0,7097	5,3298	0
2	4,6270	1,5727	0,2695	188,53	1319,34	189,26	1254,77	1444,03	0,7435	5,3038	2
4	4,9773	1,5796	0,2514	197,80	1320,92	198,59	1247,48	1446,07	0,7770	5,2781	4
6	5,3479	1,5866	0,2348	207,10	1322,47	207,95	1240,09	1448,04	0,8105	5,2529	6
8	5,7395	1,5936	0,2195	216,42	1323,96	217,34	1232,61	1449,94	0,8438	5,2279	8
10	6,1529	1,6008	0,2054	225,77	1325,42	226,75	1225,03	1451,78	0,8769	5,2033	10
12	6,5890	1,6081	0,1923	235,14	1326,82	236,20	1217,35	1453,55	0,9099	5,1791	12
16	7,5324	1,6231	0,1691	253,95	1329,48	255,18	1201,70	1456,87	0,9755	5,1314	16
20	8,5762	1,6386	0,1492	272,86	1331,94	274,26	1185,64	1459,90	1,0404	5,0849	20
24	9,7274	1,6547	0,1320	291,84	1334,19	293,45	1169,16	1462,61	1,1048	5,0394	24
28	10,993	1,6714	0,1172	310,92	1336,20	312,75	1152,24	1465,00	1,1686	4,9948	28
32	12,380	1,6887	0,1043	330,07	1337,97	332,17	1134,87	1467,03	1,2319	4,9509	32
36	13,896	1,7068	0,0930	349,32	1339,47	351,69	1117,00	1468,70	1,2946	4,9078	36
40	15,549	1,7256	0,0831	368,67	1340,70	371,35	1098,62	1469,97	1,3569	4,8652	40
45	17,819	1,7503	0,0725	393,01	1341,81	396,13	1074,84	1470,96	1,4341	4,8125	45
50	20,331	1,7765	0,0634	417,56	1342,42	421,17	1050,09	1471,26	1,5109	4,7604	50

Fuente: Las tablas A-13 a A-15 se han calculado según las ecuaciones de L. Haar y J. S. Gallagher, "Thermodynamic Properties of Ammonia", *J. Phys. Chem. Reference Data*, Vol. 7, 1978, pp. 635-792.

Tabla A.14 Propiedades del Amoníaco saturado (líquido-vapor): Tabla de presiones

Presión bar	Temp. °C	Volumen específico m^3/kg Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Volumen específico m^3/kg Vapor sat. v_g	Energía interna kJ/kg Líquido sat. u_f	Energía interna kJ/kg Vapor sat. u_g	Entalpía kJ/kg Líquido sat. h_f	Entalpía kJ/kg Vaporización h_{fg}	Entalpía kJ/kg Vapor sat. h_g	Entropía kJ/kg · K Líquido sat. s_f	Entropía kJ/kg · K Vapor sat. s_g	Presión bar
0,40	−50,36	1,4236	2,6795	−45,52	1264,54	−45,46	1417,18	1371,72	−0,1992	6,1618	0,40
0,50	−46,53	1,4330	2,1752	−28,73	1269,31	−28,66	1406,73	1378,07	−0,1245	6,0829	0,50
0,60	−43,28	1,4410	1,8345	−14,51	1273,27	−14,42	1397,76	1383,34	−0,0622	6,0186	0,60
0,70	−40,46	1,4482	1,5884	−2,11	1276,66	−2,01	1389,85	1387,84	−0,0086	5,9643	0,70
0,80	−37,94	1,4546	1,4020	8,93	1279,61	9,04	1382,73	1391,78	0,0386	5,9174	0,80
0,90	−35,67	1,4605	1,2559	18,91	1282,24	19,04	1376,23	1395,27	0,0808	5,8760	0,90
1,00	−33,60	1,4660	1,1381	28,03	1284,61	28,18	1370,23	1398,41	0,1191	5,8391	1,00
1,25	−29,07	1,4782	0,9237	48,03	1289,65	48,22	1356,89	1405,11	0,2018	5,7610	1,25
1,50	−25,22	1,4889	0,7787	65,10	1293,80	65,32	1345,28	1410,61	0,2712	5,6973	1,50
1,75	−21,86	1,4984	0,6740	80,08	1297,33	80,35	1334,92	1415,27	0,3312	5,6435	1,75
2,00	−18,86	1,5071	0,5946	93,50	1300,39	93,80	1325,51	1419,31	0,3843	5,5969	2,00
2,25	−16,15	1,5151	0,5323	105,68	1303,08	106,03	1316,83	1422,86	0,4319	5,5558	2,25
2,50	−13,67	1,5225	0,4821	116,88	1305,49	117,26	1308,76	1426,03	0,4753	5,5190	2,50
2,75	−11,37	1,5295	0,4408	127,26	1307,67	127,68	1301,20	1428,88	0,5152	5,4858	2,75
3,00	−9,24	1,5361	0,4061	136,96	1309,65	137,42	1294,05	1431,47	0,5520	5,4554	3,00
3,25	−7,24	1,5424	0,3765	146,06	1311,46	146,57	1287,27	1433,84	0,5864	5,4275	3,25
3,50	−5,36	1,5484	0,3511	154,66	1313,14	155,20	1280,81	1436,01	0,6186	5,4016	3,50
3,75	−3,58	1,5542	0,3289	162,80	1314,68	163,38	1274,64	1438,03	0,6489	5,3774	3,75
4,00	−1,90	1,5597	0,3094	170,55	1316,12	171,18	1268,71	1439,89	0,6776	5,3548	4,00
4,25	−0,29	1,5650	0,2921	177,96	1317,47	178,62	1263,01	1441,63	0,7048	5,3336	4,25
4,50	1,25	1,5702	0,2767	185,04	1318,73	185,75	1257,50	1443,25	0,7308	5,3135	4,50
4,75	2,72	1,5752	0,2629	191,84	1319,91	192,59	1252,18	1444,77	0,7555	5,2946	4,75
5,00	4,13	1,5800	0,2503	198,39	1321,02	199,18	1247,02	1446,19	0,7791	5,2765	5,00
5,25	5,48	1,5847	0,2390	204,69	1322,07	205,52	1242,01	1447,53	0,8018	5,2594	5,25
5,50	6,79	1,5893	0,2286	210,78	1323,06	211,65	1237,15	1448,80	0,8236	5,2430	5,50
5,75	8,05	1,5938	0,2191	216,66	1324,00	217,58	1232,41	1449,99	0,8446	5,2273	5,75
6,00	9,27	1,5982	0,2104	222,37	1324,89	223,32	1227,79	1451,12	0,8649	5,2122	6,00
7,00	13,79	1,6148	0,1815	243,56	1328,04	244,69	1210,38	1455,07	0,9394	5,1576	7,00
8,00	17,84	1,6302	0,1596	262,64	1330,64	263,95	1194,36	1458,30	1,0054	5,1099	8,00
9,00	21,52	1,6446	0,1424	280,05	1332,82	281,53	1179,44	1460,97	1,0649	5,0675	9,00
10,00	24,89	1,6584	0,1285	296,10	1334,66	297,76	1165,42	1463,18	1,1191	5,0294	10,00
12,00	30,94	1,6841	0,1075	324,99	1337,52	327,01	1139,52	1466,53	1,2152	4,9625	12,00
14,00	36,26	1,7080	0,0923	350,58	1339,56	352,97	1115,82	1468,79	1,2987	4,9050	14,00
16,00	41,03	1,7306	0,0808	373,69	1340,97	376,46	1093,77	1470,23	1,3729	4,8542	16,00
18,00	45,38	1,7522	0,0717	394,85	1341,88	398,00	1073,01	1471,01	1,4399	4,8086	18,00
20,00	49,37	1,7731	0,0644	414,44	1342,37	417,99	1053,27	1471,26	1,5012	4,7670	20,00

Amoníaco

Tabla A.15 Propiedades del Amoníaco, vapor sobrecalentado

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg ·	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 0,4 bar = 0,04 MPa (T_{sat} = −50,36°C)				p = 0,6 bar = 0,06 MPa (T_{sat} = −43,28°C)			
Sat.	2,6795	1264,54	1371,72	6,1618	1,8345	1273,27	1383,34	6,0186
−50	2,6841	1265,11	1372,48	6,1652				
−45	2,7481	1273,05	1382,98	6,2118				
−40	2,8118	1281,01	1393,48	6,2573	1,8630	1278,62	1390,40	6,0490
−35	2,8753	1288,96	1403,98	6,3018	1,9061	1286,75	1401,12	6,0946
−30	2,9385	1296,93	1414,47	6,3455	1,9491	1294,88	1411,83	6,1390
−25	3,0015	1304,90	1424,96	6,3882	1,9918	1303,01	1422,52	6,1826
−20	3,0644	1312,88	1435,46	6,4300	2,0343	1311,13	1433,19	6,2251
−15	3,1271	1320,87	1445,95	6,4711	2,0766	1319,25	1443,85	6,2668
−10	3,1896	1328,87	1456,45	6,5114	2,1188	1327,37	1454,50	6,3077
−5	3,2520	1336,88	1466,95	6,5509	2,1609	1335,49	1465,14	6,3478
0	3,3142	1344,90	1477,47	6,5898	2,2028	1343,61	1475,78	6,3871
5	3,3764	1352,95	1488,00	6,6280	2,2446	1351,75	1486,43	6,4257
	p = 0,8 bar = 0,08 MPa (T_{sat} = −37,94°C)				p = 1,0 bar = 0,10 MPa (T_{sat} = −33,60°C)			
Sat.	1,4021	1279,61	1391,78	5,9174	1,1381	1284,61	1398,41	5,8391
−35	1,4215	1284,51	1398,23	5,9446				
−30	1,4543	1292,81	1409,15	5,9900	1,1573	1290,71	1406,44	5,8723
−25	1,4868	1301,09	1420,04	6,0343	1,1838	1299,15	1417,53	5,9175
−20	1,5192	1309,36	1430,90	6,0777	1,2101	1307,57	1428,58	5,9616
−15	1,5514	1317,61	1441,72	6,1200	1,2362	1315,96	1439,58	6,0046
−10	1,5834	1325,85	1452,53	6,1615	1,2621	1324,33	1450,54	6,0467
−5	1,6153	1334,09	1463,31	6,2021	1,2880	1332,67	1461,47	6,0878
0	1,6471	1342,31	1474,08	6,2419	1,3136	1341,00	1472,37	6,1281
5	1,6788	1350,54	1484,84	6,2809	1,3392	1349,33	1483,25	6,1676
10	1,7103	1358,77	1495,60	6,3192	1,3647	1357,64	1494,11	6,2063
15	1,7418	1367,01	1506,35	6,3568	1,3900	1365,95	1504,96	6,2442
20	1,7732	1375,25	1517,10	6,3939	1,4153	1374,27	1515,80	6,2816
	p = 1,5 bar = 0,15 MPa (T_{sat} = −25,22°C)				p = 2,0 bar = 0,20 MPa (T_{sat} = −18,86°C)			
Sat.	0,7787	1293,80	1410,61	5,6973	0,59460	1300,39	1419,31	5,5969
−25	0,7795	1294,20	1411,13	5,6994				
−20	0,7978	1303,00	1422,67	5,7454				
−15	0,8158	1311,75	1434,12	5,7902	0,60542	1307,43	1428,51	5,6328
−10	0,8336	1320,44	1445,49	5,8338	0,61926	1316,46	1440,31	5,6781
−5	0,8514	1329,08	1456,79	5,8764	0,63294	1325,41	1452,00	5,7221
0	0,8689	1337,68	1468,02	5,9179	0,64648	1334,29	1463,59	5,7649
5	0,8864	1346,25	1479,20	5,9585	0,65989	1343,11	1475,09	5,8066
10	0,9037	1354,78	1490,34	5,9981	0,67320	1351,87	1486,51	5,8473
15	0,9210	1363,29	1501,44	6,0370	0,68640	1360,59	1497,87	5,8871
20	0,9382	1371,79	1512,51	6,0751	0,69952	1369,28	1509,18	5,9260
25	0,9553	1380,28	1523,56	6,1125	0,71256	1377,93	1520,44	5,9641
30	0,9723	1388,76	1534,60	6,1492	0,72553	1386,56	1531,67	6,0014

Tabla A.15 (*Continuación*)

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 2,5 bar = 0,25 MPa (T_{sat} = –13,67°C)				p = 3,0 bar = 0,30 MPa (T_{sat} = –9,24°C)			
Sat.	0,48213	1305,49	1426,03	5,5190	0,40607	1309,65	1431,47	5,4554
–10	0,49051	1312,37	1435,00	5,5534				
–5	0,50180	1321,65	1447,10	5,5989	0,41428	1317,80	1442-08	5,4953
0	0,51293	1330,83	1459,06	5,6431	0,42382	1327,28	1454,43	5,5409
5	0,52393	1339,91	1470,89	5,6860	0,43323	1336,64	1466,61	5,5851
10	0,53482	1348,91	1482,61	5,7278	0,44251	1345,89	1478,65	5,6280
15	0,54560	1357,84	1494,25	5,7685	0,45169	1355,05	1490,56	5,6697
20	0,55630	1366,72	1505,80	5,8083	0,46078	1364,13	1502,36	5,7103
25	0,56691	1375,55	1517,28	5,8471	0,46978	1373,14	1514,07	5,7499
30	0,57745	1384,34	1528,70	5,8851	0,47870	1382,09	1525,70	5,7886
35	0,58793	1393,10	1540,08	5,9223	0,48756	1391,00	1537,26	5,8264
40	0,59835	1401,84	1551,42	5,9589	0,49637	1399,86	1548,77	5,8635
45	0,60872	1410,56	1562,74	5,9947	0,50512	1408,70	1560,24	5,8998
	p = 3,5 bar = 0,35 MPa (T_{sat} = –5,36°C)				p = 4,0 bar = 0,40 MPa (T_{sat} = –1,90°C)			
Sat.	0,35108	1313,14	1436,01	5,4016	0,30942	1316,12	1439,89	5,3548
0	0,36011	1323,66	1449,70	5,4522	0,31227	1319,95	1444,86	5,3731
10	0,37654	1342,82	1474,61	5,5417	0,32701	1339,68	1470,49	5,4652
20	0,39251	1361,49	1498,87	5,6259	0,34129	1358,81	1495,33	5,5515
30	0,40814	1379,81	1522,66	5,7057	0,35520	1377,49	1519,57	5,6328
40	0,42350	1397,87	1546,09	5,7818	0,36884	1395,85	1543,38	5,7101
60	0,45363	1433,55	1592,32	5,9249	0,39550	1431,97	1590,17	5,8549
80	0,48320	1469,06	1638,18	6,0586	0,42160	1467,77	1636,41	5,9897
100	0,51240	1504,73	1684,07	6,1850	0,44733	1503,64	1682,58	6,1169
120	0,54136	1540,79	1730,26	6,3056	0,47280	1539,85	1728,97	6,2380
140	0,57013	1577,38	1776,92	6,4213	0,49808	1576,55	1775,79	6,3541
160	0,59876	1614,60	1824,16	6,5330	0,52323	1613,86	1823,16	6,4661
180	0,62728	1652,51	1872,06	6,6411	0,54827	1651,85	1871,16	6,5744
200	0,65572	1691,15	1920,65	6,7460	0,57322	1690,56	1919,85	6,6796
	p = 4,5 bar = 0,45 MPa (T_{sat} = 1,25°C)				p = 5,0 bar = 0,50 MPa (T_{sat} = 4,13°C)			
Sat.	0,27671	1318,73	1443,25	5,3135	0,25034	1321,02	1446,19	5,2765
10	0,28846	1336,48	1466,29	5,3962	0,25757	1333,22	1462,00	5,3330
20	0,30142	1356,09	1491,72	5,4845	0,26949	1353,32	1488,06	5,4234
30	0,31401	1375,15	1516,45	5,5674	0,28103	1372,76	1513,28	5,5080
40	0,32631	1393,80	1540,64	5,6460	0,29227	1391,74	1537,87	5,5878
60	0,35029	1430,37	1588,00	5,7926	0,31410	1428,76	1585,81	5,7362
80	0,37369	1466,47	1634,63	5,9285	0,33535	1465,16	1632,84	5,8733
100	0,39671	1502,55	1681,07	6,0564	0,35621	1501,46	1679,56	6,0020
120	0,41947	1538,91	1727,67	6,1781	0,37681	1537,97	1726,37	6,1242
140	0,44205	1575,73	1774,65	6,2946	0,39722	1574,90	1773,51	6,2412
160	0,46448	1613,13	1822,15	6,4069	0,41749	1612,40	1821,14	6,3537
180	0,48681	1651,20	1870,26	6,5155	0,43765	1650,54	1869,36	6,4626
200	0,50905	1689,97	1919,04	6,6208	0,45771	1689,38	1918,24	6,5681

Tabla A.15 (*Continuación*)

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 5,5 bar = 0,55 MPa (T_{sat} = 6,79°C)				p = 6,0 bar = 0,60 MPa (T_{sat} = 9,27°C)			
Sat.	0,22861	1323,06	1448,80	5,2430	0,21038	1324,89	1451,12	5,2122
10	0,23227	1329,88	1457,63	5,2743	0,21115	1326,47	1453,16	5,2195
20	0,24335	1350,50	1484,34	5,3671	0,22155	1347,62	1480,55	5,3145
30	0,25403	1370,35	1510,07	5,4534	0,23152	1367,90	1506,81	5,4026
40	0,26441	1389,64	1535,07	5,5345	0,24118	1387,52	1532,23	5,4851
50	0,27454	1408,53	1559,53	5,6114	0,25059	1406,67	1557,03	5,5631
60	0,28449	1427,13	1583,60	5,6848	0,25981	1425,49	1581,38	5,6373
80	0,30398	1463,85	1631,04	5,8230	0,27783	1462,52	1629,22	5,7768
100	0,32307	1500,36	1678,05	5,9525	0,29546	1499,25	1676,52	5,9071
120	0,34190	1537,02	1725,07	6,0753	0,31281	1536,07	1723,76	6,0304
140	0,36054	1574,07	1772,37	6,1926	0,32997	1573,24	1771,22	6,1481
160	0,37903	1611,66	1820,13	6,3055	0,34699	1610,92	1819,12	6,2613
180	0,39742	1649,88	1868,46	6,4146	0,36390	1649,22	1867,56	6,3707
200	0,41571	1688,79	1917,43	6,5203	0,38071	1688,20	1916,63	6,4766
	p = 7,0 bar = 0,70 MPa (T_{sat} = 13,79°C)				p = 8,0 bar = 0,80 MPa (T_{sat} = 17,84°C)			
Sat.	0,18148	1328,04	1455,07	5,1576	0,15958	1330,64	1458,30	5,1099
20	0,18721	1341,72	1472,77	5,2186	0,16138	1335,59	1464,70	5,1318
30	0,19610	1362,88	1500,15	5,3104	0,16948	1357,71	1493,29	5,2277
40	0,20464	1383,20	1526,45	5,3958	0,17720	1378,77	1520,53	5,3161
50	0,21293	1402,90	1551,95	5,4760	0,18465	1399,05	1546,77	5,3986
60	0,22101	1422,16	1576,87	5,5519	0,19189	1418,77	1572,28	5,4763
80	0,23674	1459,85	1625,56	5,6939	0,20590	1457,14	1621,86	5,6209
100	0,25205	1497,02	1673,46	5,8258	0,21949	1494,77	1670,37	5,7545
120	0,26709	1534,16	1721,12	5,9502	0,23280	1532,24	1718,48	5,8801
140	0,28193	1571,57	1768,92	6,0688	0,24590	1569,89	1766,61	5,9995
160	0,29663	1609,44	1817,08	6,1826	0,25886	1607,96	1815,04	6,1140
180	0,31121	1647,90	1865,75	6,2925	0,27170	1646,57	1863,94	6,2243
200	0,32571	1687,02	1915,01	6,3988	0,28445	1685,83	1913,39	6,3311
	p = 9,0 bar = 0,90 MPa (T_{sat} = 21,52°C)				p = 10,0 bar = 1,00 MPa (T_{sat} = 24,89°C)			
Sat.	0,14239	1332,82	1460,97	5,0675	0,12852	1334,66	1463,18	5,0294
30	0,14872	1352,36	1486,20	5,1520	0,13206	1346,82	1478,88	5,0816
40	0,15582	1374,21	1514,45	5,2436	0,13868	1369,52	1508,20	5,1768
50	0,16263	1395,11	1541,47	5,3286	0,14499	1391,07	1536,06	5,2644
60	0,16922	1415,32	1567,61	5,4083	0,15106	1411,79	1562,86	5,3460
80	0,18191	1454,39	1618,11	5,5555	0,16270	1451,60	1614,31	5,4960
100	0,19416	1492,50	1667,24	5,6908	0,17389	1490,20	1664,10	5,6332
120	0,20612	1530,30	1715,81	5,8176	0,18478	1528,35	1713,13	5,7612
140	0,21788	1568,20	1764,29	5,9379	0,19545	1566,51	1761,96	5,8823
160	0,22948	1606,46	1813,00	6,0530	0,20598	1604,97	1810,94	5,9981
180	0,24097	1645,24	1862,12	6,1639	0,21638	1643,91	1860,29	6,1095
200	0,25237	1684,64	1911,77	6,2711	0,22670	1683,44	1910,14	6,2171

Tabla A.15 (*Continuación*)

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 12,0 bar = 1,2 MPa (T_{sat} = 30,94°C)				p = 14,0 bar = 1,40 MPa (T_{sat} = 36,26°C)			
Sat.	0,10751	1337,52	1466,53	4,9625	0,09231	1339,56	1468,79	4,9050
40	0,11287	1359,73	1495,18	5,0553	0,09432	1349,29	1481,33	4,9453
60	0,12378	1404,54	1553,07	5,2347	0,10423	1396,97	1542,89	5,1360
80	0,13387	1445,91	1606,56	5,3906	0,11324	1440,06	1598,59	5,2984
100	0,14347	1485,55	1657,71	5,5315	0,12172	1480,79	1651,20	5,4433
120	0,15275	1524,41	1707,71	5,6620	0,12986	1520,41	1702,21	5,5765
140	0,16181	1563,09	1757,26	5,7850	0,13777	1559,63	1752,52	5,7013
160	0,17072	1601,95	1806,81	5,9021	0,14552	1598,92	1802,65	5,8198
180	0,17950	1641,23	1856,63	6,0145	0,15315	1638,53	1852,94	5,9333
200	0,18819	1681,05	1906,87	6,1230	0,16068	1678,64	1903,59	6,0427
220	0,19680	1721,50	1957,66	6,2282	0,16813	1719,35	1954,73	6,1485
240	0,20534	1762,63	2009,04	6,3303	0,17551	1760,72	2006,43	6,2513
260	0,21382	1804,48	2061,06	6,4297	0,18283	1802,78	2058,75	6,3513
280	0,22225	1847,04	2113,74	6,5267	0,19010	1845,55	2111,69	6,4488
	p = 16,0 bar = 1,60 MPa (T_{sat} = 41,03°C)				p = 18,0 bar = 1,80 MPa (T_{sat} = 45,38°C)			
Sat.	0,08079	1340,97	1470,23	4,8542	0,07174	1341,88	1471,01	4,8086
60	0,08951	1389,06	1532,28	5,0461	0,07801	1380,77	1521-19	4,9627
80	0,09774	1434,02	1590,40	5,2156	0,08565	1427,79	1581,97	5,1399
100	0,10539	1475,93	1644,56	5,3648	0,09267	1470,97	1637,78	5,2937
120	0,11268	1516,34	1696,64	5,5008	0,09931	1512,22	1690-98	5,4326
140	0,11974	1556,14	1747,72	5,6276	0,10570	1552,61	1742,88	5,5614
160	0,12663	1595,85	1798,45	5,7475	0, t 1192	1592,76	1794,23	5,6828
180	0,13339	1635,81	1849,23	5,8621	0,1 t801	1633,08	1845,50	5,7985
200	0,14005	1676,21	1900,29	5,9723	0,12400	1673,78	1896,98	5,9096
220	0,14663	1717,18	1951,79	6,0789	0,12991	1715,00	1948-83	6,0170
240	0,15314	1758,79	2003,81	6,1823	0,13574	1756,85	2001,18	6,1210
260	0,15959	1801,07	2056,42	6,2829	0,14152	1799,35	2054,08	6,2222
280	0,16599	1844,05	2109,64	6,3809	0,14724	1842,55	2107,58	6,3207
	p = 20,0 bar = 2,0 MPa (T_{sat} = 49,37°C)							
Sat.	0,06445	1342,37	1471,26	4,7670				
60	0,06875	1372,05	1509,54	4,8838				
80	0,07596	1421,36	1573,27	5,0696				
100	0,08248	1465,89	1630,86	5,2283				
120	0,08861	1508,03	1685,24	5,3703				
140	0,09447	1549,03	1737,98	5,5012				
160	0,10016	1589,65	1789,97	5,6241				
180	0,10571	1630,32	1841,74	5,7409				
200	0,11116	1671,33	1893,64	5,8530				
220	0,11652	1712,82	1945,87	5,9611				
240	0,12182	1754,90	1998,54	6,0658				
260	0,12706	1797,63	2051,74	6,1675				
280	0,13224	1841,03	2105,50	6,2665				

Amoníaco

Tabla A.16 Propiedades del Propano saturado (líquido–vapor): Tabla de temperaturas

Temp. °C	Presión bar	Volumen específico m^3/kg		Energía interna kJ/kg		Entalpía kJ/kg			Entropía kJ/kg · K		Temp. °C
		Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Vapor sat. v_g	Líquido sat. u_f	Vapor sat. u_g	Líquido sat. h_f	Vaporización h_{fg}	Vapor sat. h_g	Líquido sat. s_f	Vapor sat. s_g	
−100	0,02888	1,553	11,27	−128,4	319,5	−128,4	480,4	352,0	−0,634	2,140	−100
−90	0,06426	1,578	5,345	−107,8	329,3	−107,8	471,4	363,6	−0,519	2,055	−90
−80	0,1301	1,605	2,774	−87,0	339,3	−87,0	462,4	375,4	−0,408	1,986	−80
−70	0,2434	1,633	1,551	−65,8	349,5	−65,8	453,1	387,3	−0,301	1,929	−70
−60	0,4261	1,663	0,9234	−44,4	359,9	−44,3	443,5	399,2	−0,198	1,883	−60
−50	0,7046	1,694	0,5793	−22,5	370,4	−22,4	433,6	411,2	−0,098	1,845	−50
−40	1,110	1,728	0,3798	−0,2	381,0	0,0	423,2	423,2	0,000	1,815	−40
−30	1,677	1,763	0,2585	22,6	391,6	22,9	412,1	435,0	0,096	1,791	−30
−20	2,444	1,802	0,1815	45,9	402,4	46,3	400,5	446,8	0,190	1,772	−20
−10	3,451	1,844	0,1309	69,8	413,2	70,4	388,0	458,4	0,282	1,757	−10
0	4,743	1,890	0,09653	94,2	423,8	95,1	374,5	469,6	0,374	1,745	0
4	5,349	1,910	0,08591	104,2	428,1	105,3	368,8	474,1	0,410	1,741	4
8	6,011	1,931	0,07666	114,3	432,3	115,5	362,9	478,4	0,446	1,737	8
12	6,732	1,952	0,06858	124,6	436,5	125,9	356,8	482,7	0,482	1,734	12
16	7,515	1,975	0,06149	135,0	440,7	136,4	350,5	486,9	0,519	1,731	16
20	8,362	1,999	0,05525	145,4	444,8	147,1	343,9	491,0	0,555	1,728	20
24	9,278	2,024	0,04973	156,1	448,9	158,0	337,0	495,0	0,591	1,725	24
28	10,27	2,050	0,04483	166,9	452,9	169,0	329,9	498,9	0,627	1,722	28
32	11,33	2,078	0,04048	177,8	456,7	180,2	322,4	502,6	0,663	1,720	32
36	12,47	2,108	0,03659	188,9	460,6	191,6	314,6	506,2	0,699	1,717	36
40	13,69	2,140	0,03310	200,2	464,3	203,1	306,5	509,6	0,736	1,715	40
44	15,00	2,174	0,02997	211,7	467,9	214,9	298,0	512,9	0,772	1,712	44
48	16,40	2,211	0,02714	223,4	471,4	227,0	288,9	515,9	0,809	1,709	48
52	17,89	2,250	0,02459	235,3	474,6	239,3	279,3	518,6	0,846	1,705	52
56	19,47	2,293	0,02227	247,4	477,7	251,9	269,2	521,1	0,884	1,701	56
60	21,16	2,340	0,02015	259,8	480,6	264,8	258,4	523,2	0,921	1,697	60
65	23,42	2,406	0,01776	275,7	483,6	281,4	243,8	525,2	0,969	1,690	65
70	25,86	2,483	0,01560	292,3	486,1	298,7	227,7	526,4	1,018	1,682	70
75	28,49	2,573	0,01363	309,5	487,8	316,8	209,8	526,6	1,069	1,671	75
80	31,31	2,683	0,01182	327,6	488,2	336,0	189,2	525,2	1,122	1,657	80
85	34,36	2,827	0,01011	347,2	486,9	356,9	164,7	521,6	1,178	1,638	85
90	37,64	3,038	0,008415	369,4	482,2	380,8	133,1	513,9	1,242	1,608	90
95	41,19	3,488	0,006395	399,8	467,4	414,2	79,5	493,7	1,330	1,546	95
96,7	42,48	4,535	0,004535	434,9	434,9	454,2	0,0	457,2	1,437	1,437	96,7

Fuente: Las tablas A–16 a A–18 se han adaptado de B. A. Younglove y J. F. Ely, "Thermophysical Properties of Fluids. II. Methane, Ethane, Propane, Isobutane y Normal Butane", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 16, N° 4, 1987, pp. 577-598.

Tabla A.17 Propiedades del Propano saturado (líquido-vapor): Tabla de presiones

Presión bar	Temp. °C	Volumen específico m³/kg: Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Volumen específico m³/kg: Vapor sat. v_g	Energía interna kJ/kg: Líquido sat. u_f	Energía interna kJ/kg: Vapor sat. u_g	Entalpía kJ/kg: Líquido sat. h_f	Entalpía kJ/kg: Vaporización h_{fg}	Entalpía kJ/kg: Vapor sat. h_g	Entropía kJ/kg · K: Líquido sat. s_f	Entropía kJ/kg · K: Vapor sat. s_g	Presión bar
0,05	−93,28	1,570	6,752	−114,6	326,0	−114,6	474,4	359,8	−0,556	2,081	0,05
0,10	−83,87	1,594	3,542	−95,1	335,4	−95,1	465,9	370,8	−0,450	2,011	0,10
0,25	−69,55	1,634	1,513	−64,9	350,0	−64,9	452,7	387,8	−0,297	1,927	0,25
0,50	−56,93	1,672	0,7962	−37,7	363,1	−37,6	440,5	402,9	−0,167	1,871	0,50
0,75	−48,68	1,698	0,5467	−19,6	371,8	−19,5	432,3	412,8	−0,085	1,841	0,75
1,00	−42,38	1,719	0,4185	−5,6	378,5	−5,4	425,7	420,3	−0,023	1,822	1,00
2,00	−25,43	1,781	0,2192	33,1	396,6	33,5	406,9	440,4	0,139	1,782	2,00
3,00	−14,16	1,826	0,1496	59,8	408,7	60,3	393,3	453,6	0,244	1,762	3,00
4,00	−5,46	1,865	0,1137	80,8	418,0	81,5	382,0	463,5	0,324	1,751	4,00
5,00	1,74	1,899	0,09172	98,6	425,7	99,5	372,1	471,6	0,389	1,743	5,00
6,00	7,93	1,931	0,07680	114,2	432,2	115,3	363,0	478,3	0,446	1,737	6,00
7,00	13,41	1,960	0,06598	128,2	438,0	129,6	354,6	484,2	0,495	1,733	7,00
8,00	18,33	1,989	0,05776	141,0	443,1	142,6	346,7	489,3	0,540	1,729	8,00
9,00	22,82	2,016	0,05129	152,9	447,6	154,7	339,1	493,8	0,580	1,726	9,00
10,00	26,95	2,043	0,04606	164,0	451,8	166,1	331,8	497,9	0,618	1,723	10,00
11,00	30,80	2,070	0,04174	174,5	455,6	176,8	324,7	501,5	0,652	1,721	11,00
12,00	34,39	2,096	0,03810	184,4	459,1	187,0	317,8	504,8	0,685	1,718	12,00
13,00	37,77	2,122	0,03499	193,9	462,2	196,7	311,0	507,7	0,716	1,716	13,00
14,00	40,97	2,148	0,03231	203,0	465,2	206,0	304,4	510,4	0,745	1,714	14,00
15,00	44,01	2,174	0,02997	211,7	467,9	215,0	297,9	512,9	0,772	1,712	15,00
16,00	46,89	2,200	0,02790	220,1	470,4	223,6	291,4	515,0	0,799	1,710	16,00
17,00	49,65	2,227	0,02606	228,3	472,7	232,0	285,0	517,0	0,824	1,707	17,00
18,00	52,30	2,253	0,02441	236,2	474,9	240,2	278,6	518,8	0,849	1,705	18,00
19,00	54,83	2,280	0,02292	243,8	476,9	248,2	272,2	520,4	0,873	1,703	19,00
20,00	57,27	2,308	0,02157	251,3	478,7	255,9	265,9	521,8	0,896	1,700	20,00
22,00	61,90	2,364	0,01921	265,8	481,7	271,0	253,0	524,0	0,939	1,695	22,00
24,00	66,21	2,424	0,01721	279,7	484,3	285,5	240,1	525,6	0,981	1,688	24,00
26,00	70,27	2,487	0,01549	293,1	486,2	299,6	226,9	526,5	1,021	1,681	26,00
28,00	74,10	2,555	0,01398	306,2	487,5	313,4	213,2	526,6	1,060	1,673	28,00
30,00	77,72	2,630	0,01263	3 t9,2	488,1	327,1	198,9	526,0	1,097	1,664	30.00
35,00	86,01	2,862	0,009771	351,4	486,3	361,4	159,1	520,5	1,190	1,633	35,00
40,00	93,38	3,279	0,007151	387,9	474,7	401,0	102,3	503,3	1,295	1,574	40,00
42,48	96,70	4,535	0,004535	434,9	434,9	454,2	0,0	454,2	1,437	1,437	42,48

Tabla A.18 Propiedades del Propano, vapor sobrecalentado

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 0,05 bar = 0,005 MPa (T_{sat} = −93,28°C)				p = 0,1 bar = 0,01 MPa (T_{sat} = −83,87°C)			
Sat.	6,752	326,0	359,8	2,081	3,542	367,3	370,8	2,011
−90	6,877	329,4	363,8	2,103				
−80	7,258	339,8	376,1	2,169	3,617	339,5	375,7	2,037
−70	7,639	350,6	388,8	2,233	3,808	350,3	388,4	2,101
−60	8,018	361,8	401,9	2,296	3,999	361,5	401,5	2,164
−50	8,397	373,3	415,3	2,357	4,190	373,1	415,0	2,226
−40	8,776	385,1	429,0	2,418	4,380	385,0	428,8	2,286
−30	9,155	397,4	443,2	2,477	4,570	397,3	443,0	2,346
−20	9,533	410,1	457,8	2,536	4,760	410,0	457,6	2,405
−10	9,911	423,2	472,8	2,594	4,950	423,1	472,6	2,463
0	10,29	436,8	488,2	2,652	5,139	436,7	488,1	2,520
10	10,67	450,8	504,1	2,709	5,329	450,6	503,9	2,578
20	11,05	270,6	520,4	2,765	5,518	465,1	520,3	2,634
	p = 0,5 bar = 0,05 MPa (T_{sat} = −56,93°C)				p = 1,0 bar = 0,10 MPa (T_{sat} = −42,38°C)			
Sat.	0,796	363,1	402,9	1,871	0,4185	378,5	420,3	1,822
−50	0,824	371,3	412,5	1,914				
−40	0,863	383,4	426,6	1,976	0,4234	381,5	423,8	1,837
−30	0,903	396,0	441,1	2,037	0,4439	394,2	438,6	1,899
−20	0,942	408,8	455,9	2,096	0,4641	407,3	453,7	1,960
−10	0,981	422,1	471,1	2,155	0,4842	420,7	469,1	2,019
0	1,019	435,8	486,7	2,213	0,5040	434,4	484,8	2,078
10	1,058	449,8	502,7	2,271	0,5238	448,6	501,0	2,136
20	1,096	464,3	519,1	2,328	0,5434	463,3	517,6	2,194
30	1,135	479,2	535,9	2,384	0,5629	478,2	534,5	2,251
40	1,173	494,6	553,2	2,440	0,5824	493,7	551,9	2,307
50	1,211	510,4	570,9	2,496	0,6018	509,5	569,7	2,363
60	1,249	526,7	589,1	2,551	0,6211	525,8	587,9	2,419
	p = 2,0 bar = 0,2 MPa (T_{sat} = −25,43°C)				p = 3,0 bar = 0,3 MPa (T_{sat} = −14,16°C)			
Sat.	0,2192	396,6	440,4	1,782	0,1496	408,7	453,6	1,762
−20	0,2251	404,0	449,0	1,816				
−10	0,2358	417,7	464,9	1,877	0,1527	414,7	460,5	1,789
0	0,2463	431,8	481,1	1,938	0,1602	429,0	477,1	1,851
10	0,2566	446,3	497,6	1,997	0,1674	443,8	494,0	1,912
20	0,2669	461,1	514,5	2,056	0,1746	458,8	511,2	1,971
30	0,2770	476,3	531,7	2,113	0,1816	474,2	528,7	2,030
40	0,2871	491,9	549,3	2,170	0,1885	490,1	546,6	2,088
50	0,2970	507,9	567,3	2,227	0,1954	506,2	564,8	2,145
60	0,3070	524,3	585,7	2,283	0,2022	522,7	583,4	2,202
70	0,3169	541,1	604,5	2,339	0,2090	539,6	602,3	2,258
80	0,3267	558,4	623,7	2,394	0,2157	557,0	621,7	2,314
90	0,3365	576,1	643,4	2,449	0,2223	574,8	641,5	2,369

Tabla A.18 (*Continuación*)

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 4,0 bar = 0,4 MPa (T_{sat} = −5,46°C)				p = 5,0 bar = 0,5 MPa (T_{sat} = 1,74°C)			
Sat.	0,1137	418,0	463,5	1,751	0,09172	425,7	471,6	1,743
0	0,1169	426,1	472,9	1,786				
10	0,1227	441,2	490,3	1,848	0,09577	438,4	486,3	1,796
20	0,1283	456,6	507,9	1,909	0,1005	454,1	504,3	1,858
30	0,1338	472,2	525,7	1,969	0,1051	470,0	522,5	1,919
40	0,1392	488,1	543,8	2,027	0,1096	486,1	540,9	1,979
50	0,1445	504,4	562,2	2,085	0,1140	502,5	559,5	2,038
60	0,1498	521,1	581,0	2,143	0,1183	519,4	578,5	2,095
70	0,1550	538,1	600,1	2,199	0,1226	536,6	597,9	2,153
80	0,1601	555,7	619,7	2,255	0,1268	554,1	617,5	2,209
90	0,1652	573,5	639,6	2,311	0,1310	572,1	637,6	2,265
100	0,1703	591,8	659,9	2,366	0,1351	590,5	658,0	2,321
110	0,1754	610,4	680,6	2,421	0,1392	609,3	678,9	2,376
	p = 6,0 bar = 0,6 MPa (T_{sat} = 7,93°C)				p = 7,0 bar = 0,7 MPa (T_{sat} = 13,41°C)			
Sat.	0,07680	432,2	478,3	1,737	0,06598	438,0	484,2	1,733
10	0,07769	435,6	482,2	1,751				
20	0,08187	451,5	500,6	1,815	0,06847	448,8	496,7	1,776
30	0,08588	467,7	519,2	1,877	0,07210	465,2	515,7	1,840
40	0,08978	484,0	537,9	1,938	0,07558	481,9	534,8	1,901
50	0,09357	500,7	556,8	1,997	0,07896	498,7	554,0	1,962
60	0,09729	517,6	576,0	2,056	0,08225	515,9	573,5	2,021
70	0,1009	535,0	595,5	2,113	0,08547	533,4	593,2	2,079
80	0,1045	552,7	615,4	2,170	0,08863	551,2	613,2	2,137
90	0,1081	570,7	635,6	2,227	0,09175	569,4	633,6	2,194
100	0,1116	589,2	656,2	2,283	0,09482	587,9	654,3	2,250
110	0,1151	608,0	677,1	2,338	0,09786	606,8	675,3	2,306
120	0,1185	627,3	698,4	2,393	0,1009	626,2	696,8	2,361
	p = 8,0 bar = 0,8 MPa (T_{sat} = 18,33°C)				p = 9,0 bar = 0,9 MPa (T_{sat} = 22,82°C)			
Sat.	0,05776	443,1	489,3	1,729	0,05129	447,2	493,8	1,726
20	0,05834	445,9	492,6	1,740				
30	0,06170	462,7	512,1	1,806	0,05355	460,0	508,2	1,774
40	0,06489	479,6	531,5	1,869	0,05653	477,2	528,1	1,839
50	0,06796	496,7	551,1	1,930	0,05938	494,7	548,1	1,901
60	0,07094	514,0	570,8	1,990	0,06213	512,2	568A	1,962
70	0,07385	531,6	590,7	2,049	0,06479	530,0	588,3	2,022
80	0,07669	549,6	611,0	2,107	0,06738	548,1	608,7	2,081
90	0,07948	567,9	631,5	2,165	0,06992	566,5	629,4	2,138
100	0,08222	586,5	652,3	2,221	0,07241	585,2	650,4	2,195
110	0,08493	605,6	673,5	2,277	0,07487	604,3	671,7	2,252
120	0,08761	625,0	695,1	2,333	0,07729	623,7	693,3	2,307
130	0,09026	644,8	717,0	2,388	0,07969	643,6	715,3	2,363
140	0,09289	665,0	739,3	2,442	0,08206	663,8	737,7	2,418

Tabla A.18 (*Continuación*)

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 10,0 bar = 1,0 MPa (T_{sat} = 26,95°C)				p = 12,0 bar = 1,2 MPa (T_{sat} = 34,39°C)			
Sat.	0,04606	451,8	497,9	1,723	0,03810	459,1	504,8	1,718
30	0,04696	457,1	504,1	1,744				
40	0,04980	474,8	524,6	1,810	0,03957	469,4	516,9	1,757
50	0,05248	492,4	544,9	1,874	0,04204	487,8	538,2	1,824
60	0,05505	510,2	565,2	1,936	0,04436	506,1	559,3	1,889
70	0,05752	528,2	585,7	1,997	0,04657	524,4	580,3	1,951
80	0,05992	546,4	606,3	2,056	0,04869	543,1	601,5	2,012
90	0,06226	564,9	627,2	2,114	0,05075	561,8	622,7	2,071
100	0,06456	583,7	648,3	2,172	0,05275	580,9	644,2	2,129
110	0,06681	603,0	669,8	2,228	0,05470	600,4	666,0	2,187
120	0,06903	622,6	691,6	2,284	0,05662	620,1	688,0	2,244
130	0,07122	642,5	713,7	2,340	0,05851	640,1	710,3	2,300
140	0,07338	662,8	736,2	2,395	0,06037	660,6	733,0	2,355
	p = 14,0 bar = 1,4 MPa (T_{sat} = 40,97°C)				p = 16,0 bar = 1,6 MPa (T_{sat} = 46,89°C)			
Sat.	0,03231	465,2	510,4	1,714	0,02790	470,4	515,0	1,710
50	0,03446	482,6	530,8	1,778	0,02861	476,7	522,5	1,733
60	0,03664	501,6	552,9	1,845	0,03075	496,6	545,8	1,804
70	0,03869	520,4	574,6	1,909	0,03270	516,2	568,5	1,871
80	0,04063	539,4	596,3	1,972	0,03453	535,7	590,9	1,935
90	0,04249	558,6	618,1	2,033	0,03626	555,2	613,2	1,997
100	0,04429	577,9	639,9	2,092	0,03792	574,8	635,5	2,058
110	0,04604	597,5	662,0	2,150	0,03952	594,7	657,9	2,117
120	0,04774	617,5	684,3	2,208	0,04107	614,8	680,5	2,176
130	0,04942	637,7	706,9	2,265	0,04259	635,3	703,4	2,233
140	0,05106	658,3	729,8	2,321	0,04407	656,0	726,5	2,290
150	0,05268	679,2	753,0	2,376	0,04553	677,1	749,9	2,346
160	0,05428	700,5	776,5	2,431	0,04696	698,5	773,6	2,401
	p = 18,0 bar = 1,8 MPa (T_{sat} = 52,30°C)				p = 20,0 bar = 2,0 MPa (T_{sat} = 57,27°C)			
Sat.	0,02441	474,9	518,8	1,705	0,02157	478,7	521,8	1,700
60	0,02606	491,1	538,0	1,763	0,02216	484,8	529,1	1,722
70	0,02798	511,4	561,8	1,834	0,02412	506,3	554,5	1,797
80	0,02974	531,6	585,1	1,901	0,02585	527,1	578,8	1,867
90	0,03138	551,5	608,0	1,965	0,02744	547,6	602,5	1,933
100	0,03293	571,5	630,8	2,027	0,02892	568,1	625,9	1,997
110	0,03443	591,7	653,7	2,087	0,03033	588,5	649,2	2,059
120	0,03586	612,1	676,6	2,146	0,03169	609,2	672,6	2,119
130	0,03726	632,7	699,8	2,204	0,03299	630,0	696,0	2,178
140	0,03863	653,6	723,1	2,262	0,03426	651,2	719,7	2,236
150	0,03996	674,8	746,7	2,318	0,03550	672,5	743,5	2,293
160	0,04127	696,3	770,6	2,374	0,03671	694,2	767,6	2,349
170	0,04256	718,2	794,8	2,429	0,03790	716,2	792,0	2,404
180	0,04383	740,4	819,3	2,484	0,03907	738,5	816,6	2,459

Tabla A.18 (*Continuación*)

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	p = 22,0 bar = 2,2 MPa (T_{sat} = 61,90°C)				p = 24,0 bar = 2,4 MPa (T_{sat} = 66,21°C)			
Sat.	0,01921	481,8	524,0	1,695	0,01721	484,3	525,6	1,688
70	0,02086	500,5	546,4	1,761	0,01802	493,7	536,9	1,722
80	0,02261	522,4	572,1	1,834	0,01984	517,0	564,6	1,801
90	0,02417	543,5	596,7	1,903	0,02141	539,0	590,4	1,873
100	0,02561	564,5	620,8	1,969	0,02283	560,6	615,4	1,941
110	0,02697	585,3	644,6	2,032	0,02414	581,9	639,8	2,006
120	0,02826	606,2	668,4	2,093	0,02538	603,2	664,1	2,068
130	0,02949	627,3	692,2	2,153	0,02656	624,6	688,3	2,129
140	0,03069	648,6	716,1	2,211	0,02770	646,0	712,5	2,188
150	0,03185	670,1	740,2	2,269	0,02880	667,8	736,9	2,247
160	0,03298	691,9	764,5	2,326	0,02986	689,7	761,4	2,304
170	0,03409	714,1	789,1	2,382	0,03091	711,9	786,1	2,360
180	0,03517	736,5	813,9	2,437	0,03193	734,5	811,1	2,416
	p = 26,0 bar = 2,6 MPa (T_{sat} = 70,27°C)				p = 30,0 bar = 3,0 MPa (T_{sat} = 77,72°C)			
Sat.	0,01549	486,2	526,5	1,681	0,01263	488,2	526,0	1,664
80	0,01742	511,0	556,3	1,767	0,01318	495,4	534,9	1,689
90	0,01903	534,2	583,7	1,844	0,01506	522,8	568,0	1,782
100	0,02045	556,4	609,0	1,914	0,01654	547,2	596,8	1,860
110	0,02174	578,3	634,8	1,981	0,01783	570,4	623,9	1,932
120	0,02294	600,0	659,6	2,045	0,01899	593,0	650,0	1,999
130	0,02408	621,6	684,2	2,106	0,02007	615,4	675,6	2,063
140	0,02516	643,4	708,8	2,167	0,02109	637,7	701,0	2,126
150	0,02621	665,3	733,4	2,226	0,02206	660,1	726,3	2,186
160	0,02723	687,4	758,2	2,283	0,02300	682,6	751,6	2,245
170	0,02821	709,9	783,2	2,340	0,02390	705,4	777,1	2,303
180	0,02918	732,5	808,4	2,397	0,02478	728,3	802,6	2,360
190	0,03012	755,5	833,8	2,452	0,02563	751,5	828,4	2,417
	p = 35,0 bar = 3,5 MPa (T_{sat} = 86,01°C)				p = 40,0 bar = 4,0 MPa (T_{sat} = 93,38°C)			
Sat.	0,00977	486,3	520,5	1,633	0,00715	474,7	503,3	1,574
90	0,01086	502,4	540,5	1,688				
100	0,01270	532,9	577,3	1,788	0,00940	512,1	549,7	1,700
110	0,01408	558,9	608,2	1,870	0,01110	544,7	589,1	1,804
120	0,01526	583,4	636,8	1,944	0,01237	572,1	621,6	1,887
130	0,01631	607,0	664,1	2,012	0,01344	597,4	651,2	1,962
140	0,01728	630,2	690,7	2,077	0,01439	621,9	679,5	2,031
150	0,01819	653,3	717,0	2,140	0,01527	645,9	707,0	2,097
160	0,01906	676,4	743,1	2,201	0,01609	669,7	734,1	2,160
170	0,01989	699,6	769,2	2,261	0,01687	693,4	760,9	2,222
180	0,02068	722,9	795,3	2,319	0,01761	717,3	787,7	2,281
190	0,02146	746,5	821,6	2,376	0,01833	741,2	814,5	2,340
200	0,02221	770,3	848,0	2,433	0,01902	765,3	841,4	2,397

Tabla A.19 Propiedades de sólidos y líquidos seleccionados c_p, ρ y κ

Sustancia	Calor específico, c_p (kJ/kg · K)	Densidad, ρ (kg/m^3)	Conductividad térmica, κ (W/m · K)
***Sólidos seleccionados*, 300 K**			
Acero (AISI 302)	0,480	8060	15,1
Aluminio	0,903	2700	237
Arena	0,800	1520	0,27
Carbón, antracita	1,260	1350	0,26
Cobre	0,385	8930	401
Estaño	0,227	7310	66,6
Granito	0,775	2630	2,79
Hierro	0,447	7870	80,2
Plata	0,235	10500	429
Plomo	0,129	11300	35,3
Suelo	1,840	2050	0,52
***Materiales de construcción*, 300 K**			
Aglomerado	1,170	640	0,094
Caliza	0,810	2320	2,15
Hormigón (mezcla con grava)	0,880	2300	1,4
Ladrillo, común	0,835	1920	0,72
Madera contrachapada	1,220	545	0,12
Maderas blandas (abeto, pino)	1,380	510	0,12
Vidrio, hoja	0,750	2500	1,4
***Materiales aislantes*, 300 K**			
Aislante tubular (fibra de vidrio, revestido)	0,835	32	0,038
Corcho	1,800	120	0,039
Manta (fibra de vidrio)	—	16	0,046
Poliestireno (extruido)	1,210	55	0,027
Relleno de vermiculita (perlas)	0,835	80	0,068
Líquidos saturados			
Aceite de motor sin usar, 300 K	1,909	884,1	0,145
Agua, 275 K	4,211	999,9	0,574
300 K	4,179	996,5	0,613
325 K	4,182	987,1	0,645
350 K	4,195	973,5	0,668
375 K	4,220	956,8	0,681
400 K	4,256	937,4	0,688
Amoníaco, 300 K	4,818	599,8	0,465
Mercurio, 300 K	0,139	13529	8,540
Refrigerante 134a, 300 K	1,434	1199,7	0,081
Refrigerante 22, 300 K	1,267	1183,1	0,085

Fuente: Extraído de varias fuentes; estos datos sólo son representativos. Los valores pueden variar dependiendo de la temperatura, pureza, contenido de humedad y otros factores.

Tabla A.20 Calor específico para gas ideal de algunos gases frecuentes (kJ/kg · K)

Temp. K	c_p	c_v	k	c_p	c_v	k	c_p	c_v	k	Temp. K
	Aire			Nitrógeno, N_2			Oxígeno, O_2			
250	1,003	0,716	1,401	1,039	0,742	1,400	0,913	0,653	1,398	250
300	1,005	0,718	1,400	1,039	0,743	1,400	0,918	0,658	1,395	300
350	1,008	0,721	1,398	1,041	0,744	1,399	0,928	0,668	1,389	350
400	1,013	0,726	1,395	1,044	0,747	1,397	0,941	0,681	1,382	400
450	1,020	0,733	1,391	1,049	0,752	1,395	0,956	0,696	1,373	450
500	1,029	0,742	1,387	1,056	0,759	1,391	0,972	0,712	1,365	500
550	1,040	0,753	1,381	1,065	0,768	1,387	0,988	0,728	1,358	550
600	1,051	0,764	1,376	1,075	0,778	1,382	1,003	0,743	1,350	600
650	1,063	0,776	1,370	1,086	0,789	1,376	1,017	0,758	1,343	650
700	1,075	0,788	1,364	1,098	0,801	1,371	1,031	0,771	1,337	700
750	1,087	0,800	1,359	1,110	0,813	1,365	1,043	0,783	1,332	750
800	1,099	0,812	1,354	1,121	0,825	1,360	1,054	0,794	1,327	800
900	1,121	0,834	1,344	1,145	0,849	1,349	1,074	0,814	1,319	900
1000	1,142	0,855	1,336	1,167	0,870	1,341	1,090	0,830	1,313	1000
Temp. K	Dióxido de carbono, CO_2			Monóxido de carbono, CO			Hidrógeno, H_2			Temp. K
250	0,791	0,602	1,314	1,039	0,743	1,400	14,051	9,927	1,416	250
300	0,846	0,657	1,288	1,040	0,744	1,399	14,307	10,183	1,405	300
350	0,895	0,706	1,268	1,043	0,746	1,398	14,427	10,302	1,400	350
400	0,939	0,750	1,252	1,047	0,751	1,395	14,476	10,352	1,398	400
450	0,978	0,790	1,239	1,054	0,757	1,392	14,501	10,377	1,398	450
500	1,014	0,825	1,229	1,063	0,767	1,387	14,513	10,389	1,397	500
550	1,046	0,857	1,220	1,075	0,778	1,382	14,530	10,405	1,396	550
600	1,075	0,886	1,213	1,087	0,790	1,376	14,546	10,422	1,396	600
650	1,102	0,913	1,207	1,100	0,803	1,370	14,571	10,447	1,395	650
700	1,126	0,937	1,202	1,113	0,816	1,364	14,604	10,480	1,394	700
750	1,148	0,959	1,197	1,126	0,829	1,358	14,645	10,521	1,392	750
800	1,169	0,980	1,193	1,139	0,842	1,353	14,695	10,570	1,390	800
900	1,204	1,015	1,186	1,163	0,866	1,343	14,822	10,698	1,385	900
1000	1,234	1,045	1,181	1,185	0,888	1,335	14,983	10,859	1,380	1000

Fuente: Adaptado de K. Wark, *Thermodynamics, 4ª ed.*, McGraw-Hill, New York, 1983, basado en "Tables of Thermal Properties of Gases," NBS Circular 564, 1955.

Tabla A.21 Variación de $\bar{c}_p$ con la temperatura, para varios gases ideales

$$\frac{\bar{c}_p}{\bar{R}} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \varepsilon T^4$$

T está en K, las ecuaciones son válidas en el intervalo de 300 a 1000 K

Gas	α	$\beta \times 10^3$	$\gamma \times 10^6$	$\delta \times 10^9$	$\varepsilon \times 10^{12}$
CO	3,710	–1,619	3,692	–2,032	0,240
CO_2	2,401	8,735	–6,607	2,002	0
H_2	3,057	2,677	–5,810	5,521	–1,812
H_2O	4,070	–1,108	4,152	–2,964	0,807
O_2	3,626	–1,878	7,055	–6,764	2,156
N_2	3,675	–1,208	2,324	–0,632	–0,226
Aire	3,653	–1,337	3,294	–1,913	0,2763
SO_2	3,267	5,324	0,684	–5,281	2,559
CH_4	3,826	–3,979	24,558	–22,733	6,963
C_2H_2	1,410	19,057	–24,501	16,391	–4,135
C_2H_4	1,426	11,383	7,989	–16,254	6,749
Gases monoatómicos[a]	2,5	0	0	0	0

[a] Para gases monoatómicos como el He, Ne y Ar, $\bar{c}_p$ es constante en un amplio intervalo de temperaturas y aproximadamente igual a 5/2 $\bar{R}$.

Fuente: Adaptado de K. Wark, *Thermodynamics, 4th ed.*, McGraw-Hill, New York, 1983, basado en NASA SP-273, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1971.

Tabla A-22

Tabla A.22 Propiedades de gas ideal para el aire

T(K), h y u (kJ/kg), $s°$ (kJ/kg·K)

				cuando $\Delta s = 0$[1]						cuando $\Delta s = 0$	
T	h	u	$s°$	p^a	v^a	T	h	u	$s°$	p^a	v^a
200	199,97	142,56	1,29559	0,3363	1707,	450	451,80	322,62	2,11161	5,775	223,6
210	209,97	149,69	1,34444	0,3987	1512,	460	462,02	329,97	2,13407	6,245	211,4
220	219,97	156,82	1,39105	0,4690	1346,	470	472,24	337,32	2,15604	6,742	200,1
230	230,02	164,00	1,43557	0,5477	1205,	480	482,49	344,70	2,17760	7,268	189,5
240	240,02	171,13	1,47824	0,6355	1084,	490	492,74	352,08	2,19876	7,824	179,7
250	250,05	178,28	1,51917	0,7329	979,	500	503,02	359,49	2,21952	8,411	170,6
260	260,09	185,45	1,55848	0,8405	887,8	510	513,32	366,92	2,23993	9,031	162,1
270	270,11	192,60	1,59634	0,9590	808,0	520	523,63	374,36	2,25997	9,684	154,1
280	280,13	199,75	1,63279	1,0889	738,0	530	533,98	381,84	2,27967	10,37	146,7
285	285,14	203,33	1,65055	1,1584	706,1	540	544,35	389,34	2,29906	11,10	139,7
290	290,16	206,91	1,66802	1,2311	676,1	550	554,74	396,86	2,31809	11,86	133,1
295	295,17	210,49	1,68515	1,3068	647,9	560	565,17	404,42	2,33685	12,66	127,0
300	300,19	214,07	1,70203	1,3860	621,2	570	575,59	411,97	2,35531	13,50	121,2
305	305,22	217,67	1,71865	1,4686	596,0	580	586,04	419,55	2,37348	14,38	115,7
310	310,24	221,25	1,73498	1,5546	572,3	590	596,52	427,15	2,39140	15,31	110,6
315	315,27	224,85	1,75106	1,6442	549,8	600	607,02	434,78	2,40902	16,28	105,8
320	320,29	228,42	1,76690	1,7375	528,6	610	617,53	442,42	2,42644	17,30	101,2
325	325,31	232,02	1,78249	1,8345	508,4	620	628,07	450,09	2,44356	18,36	96,92
330	330,34	235,61	1,79783	1,9352	489,4	630	638,63	457,78	2,46048	19,84	92,84
340	340,42	242,82	1,82790	2,149	454,1	640	649,22	465,50	2,47716	20,64	88,99
350	350,49	250,02	1,85708	2,379	422,2	650	659,84	473,25	2,49364	21,86	85,34
360	360,58	257,24	1,88543	2,626	393,4	660	670,47	481,01	2,50985	23,13	81,89
370	370,67	264,46	1,91313	2,892	367,2	670	681,14	488,81	2,52589	24,46	78,61
380	380,77	271,69	1,94001	3,176	343,4	680	691,82	496,62	2,54175	25,85	75,50
390	390,88	278,93	1,96633	3,481	321,5	690	702,52	504,45	2,55731	27,29	72,56
400	400,98	286,16	1,99194	3,806	301,6	700	713,27	512,33	2,57277	28,80	69,76
410	411,12	293,43	2,01699	4,153	283,3	710	724,04	520,23	2,58810	30,38	67,07
420	421,26	300,69	2,04142	4,522	266,6	720	734,82	528,14	2,60319	32,02	64,53
430	431,43	307,99	2,06533	4,915	251,1	730	745,62	536,07	2,61803	33,72	62,13
440	441,61	315,30	2,08870	5,332	236,8	740	756,44	544,02	2,63280	35,50	59,82

1. Datos de p^a y v^a (presión y volumen aparentes) para utilizar en las ecuaciones 6.34 y 6.44, respectivamente.

Nota: En la versión española se utilizan los símbolos p^a y v^a para identificar valores que no son de presión y volumen, respectivamente, sino el resultado de un cierto cálculo, por lo que se les denomina presión y volumen aparentes. Con esto se evita, además, la posible confusión con el concepto de presión relativa.

Tabla A.22 (*Continuación*)

T(K), h y u (kJ/kg), $s°$ (kJ/kg·K)

				cuando $\Delta s = 0$							cuando $\Delta s = 0$	
T	h	u	$s°$	p^a	v^a	T	h	u	$s°$	p^a	v^a
750	767,29	551,99	2,64737	37,35	57,63	1300	1395,97	1022,82	3,27345	330,9	11,275
760	778,18	560,01	2,66176	39,27	55,54	1320	1419,76	1040,88	3,29160	352,5	10,747
770	789,11	568,07	2,67595	41,31	53,39	1340	1443,60	1058,94	3,30959	375,3	10,247
780	800,03	576,12	2,69013	43,35	51,64	1360	1467,49	1077,10	3,32724	399,1	9,780
790	810,99	584,21	2,70400	45,55	49,86	1380	1491,44	1095,26	3,34474	424,2	9,337
800	821,95	592,30	2,71787	47,75	48,08	1400	1515,42	1113,52	3,36200	450,5	8,919
820	843,98	608,59	2,74504	52,59	44,84	1420	1539,44	1131,77	3,37901	478,0	8,526
840	866,08	624,95	2,77170	57,60	41,85	1440	1563,51	1150,13	3,39586	506,9	8,153
860	888,27	641,40	2,79783	63,09	39,12	1460	1587,63	1168,49	3,41247	537,1	7,801
880	910,56	657,95	2,82344	68,98	36,61	1480	1611,79	1186,95	3,42892	568,8	7,468
900	932,93	674,58	2 84856	75,29	34,31	1500	1635,97	1205,41	3,44516	601,9	7,152
920	955,38	691,28	2,87324	82,05	32,18	1520	1660,23	1223,87	3,46120	636,5	6,854
940	977,92	708,08	2,89748	89,28	30,22	1540	1684,51	1242,43	3,47712	672,8	6,569
960	1000,55	725,02	2,92128	97,00	28,40	1560	1708,82	1260,99	3,49276	710,5	6,301
980	1023,25	741,98	2,94468	105,2	26,73	1580	1733,17	1279,65	3,50829	750,0	6,046
1000	1046,04	758,94	2,96770	114,0	25,17	1600	1757,57	1298,30	3,52364	791,2	5,804
1020	1068,89	776,10	2,99034	123,4	23,72	1620	1782,00	1316,96	3,53879	834,1	5,574
1040	1091,85	793,36	3,01260	133,3	22,39	1640	1806,46	1335,72	3,55381	878,9	5,355
1060	1114,86	810,62	3,03449	143,9	21,14	1660	1830,96	1354,48	3,56867	925,6	5,147
1080	1137,89	827,88	3,05608	155,2	19,98	1680	1855,50	1373,24	3,58335	974,2	4,949
1100	1161,07	845,33	3,07732	167,1	18,896	1700	1880,1	1392,7	3,5979	1025	4,761
1120	1184,28	862,79	3,09825	179,7	17,886	1750	1941,6	1439,8	3,6336	1161	4,328
1140	1207,57	880,35	3,11883	193,1	16,946	1800	2003,3	1487,2	3,6684	1310	3,944
1160	1230,92	897,91	3,13916	207,2	16,064	1850	2065,3	1534,9	3,7023	1475	3,601
1180	1254,34	915,57	3,15916	222,2	15,241	1900	2127,4	1582,6	3,7354	1655	3,295
1200	1277,79	933,33	3,17888	238,0	14,470	1950	2189,7	1630,6	3,7677	1852	3,022
1220	1301,31	951,09	3,19834	254,7	13,747	2000	2252,1	1678,7	3,7994	2068	2,776
1240	1324,93	968,95	3,21751	272,3	13,069	2050	2314,6	1726,8	3,8303	2303	2,555
1260	1348,55	986,90	3,23638	290,8	12,435	2100	2377,4	1775,3	3,8605	2559	2,356
1280	1372,24	1004,76	3,25510	310,4	11,835	2150	2440,3	1823,8	3,8901	2837	2,175
						2200	2503,2	1872,4	3,9191	3138	2,012
						2250	2566,4	1921,3	3,9474	3464	1,864

Fuente: Las tablas A-22 se basan en J. H. Keenan y J. Kaye, *Gas Tables*, Wiley, New York, 1945.

Tabla A.23 Propiedades de gas ideal para diversos gases.

$T(\mathrm{K})$, $\bar{h}$ y $\bar{u}(\mathrm{kJ/kmol})$, $\bar{s}^\circ(\mathrm{kJ/kmol \cdot K})$

	Dióxido de carbono, CO_2 ($\bar{h}_f^\circ$ = −393,520 kJ/kmol)			Monóxido de carbono, CO ($\bar{h}_f^\circ$ = −110,530 kJ/kmol)			Vapor de agua, H_2O ($\bar{h}_f^\circ$ = −241,820 kJ/kmol)			Oxígeno, O_2 ($\bar{h}_f^\circ$ = 0 kJ/kmol)			Nitrógeno, N_2 ($\bar{h}_f^\circ$ = 0 kJ/kmol)			
T	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	T
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
220	6 601	4 772	202,966	6 391	4 562	188,683	7 295	5 466	178,576	6 404	4 575	196,171	6 391	4 562	182,638	220
230	6 938	5 026	204,464	6 683	4 771	189,980	7 628	5 715	180,054	6 694	4 782	197,461	6 683	4 770	183,938	230
240	7 280	5 285	205,920	6 975	4 979	191,221	7 961	5 965	181,471	6 984	4 989	198,696	6 975	4 979	185,180	240
250	7 627	5 548	207,337	7 266	5 188	192,411	8 294	6 215	182,831	7 275	5 197	199,885	7 266	5 188	186,370	250
260	7 979	5 817	208,717	7 558	5 396	193,554	8 627	6 466	184,139	7 566	5 405	201,027	7 558	5 396	187,514	260
270	8 335	6 091	210,062	7 849	5 604	194,654	8 961	6 716	185,399	7 858	5 613	202,128	7 849	5 604	188,614	270
280	8 697	6 369	211,376	8 140	5 812	195,173	9 296	6 968	186,616	8 150	5 822	203,191	8 141	5 813	189,673	280
290	9 063	6 651	212,660	8 432	6 020	196,735	9 631	7 219	187,791	8 443	6 032	204,218	8 432	6 021	190,695	290
298	9 364	6 885	213,685	8 669	6 190	197,543	9 904	7 425	188,720	8 682	6 203	205,033	8 669	6 190	191,502	298
300	9 431	6 939	213,915	8 723	6 229	197,723	9 966	7 472	188,928	8 736	6 242	205,213	8 723	6 229	191,682	300
310	9 807	7 230	215,146	9 014	6 437	198,678	10 302	7 725	190,030	9 030	6 453	206,177	9 014	6 437	192,638	310
320	10 186	7 526	216,351	9 306	6 645	199,603	10 639	7 978	191,098	9 325	6 664	207,112	9 306	6 645	193,562	320
330	10 570	7 826	217,534	9 597	6 854	200,500	10 976	8 232	192,136	9 620	6 877	208,020	9 597	6 853	194,459	330
340	10 959	8 131	218,694	9 889	7 062	201,371	11 314	8 487	193,144	9 916	7 090	208,904	9 888	7 061	195,328	340
350	11 351	8 439	219,831	10 181	7 271	202,217	11 652	8 742	194,125	10 213	7 303	209,765	10 180	7 270	196,173	350
360	11 748	8 752	220,948	10 473	7 480	203,040	11 992	8 998	195,081	10 511	7 518	210,604	10 471	7 478	196,995	360
370	12 148	9 068	222,044	10 765	7 689	203,842	12 331	9 255	196,012	10 809	7 733	211,423	10 763	7 687	197,794	370
380	12 552	9 392	223,122	11 058	7 899	204,622	12 672	9 513	196,920	11 109	7 949	212,222	11 055	7 895	198,572	380
390	12 960	9 718	224,182	11 351	8 108	205,383	13 014	9 771	197,807	11 409	8 166	213,002	11 347	8 104	199,331	390
400	13 372	10 046	225,225	11 644	8 319	206,125	13 356	10 030	198,673	11 711	8 384	213,765	11 640	8 314	200,071	400
410	13 787	10 378	226,250	11 938	8 529	206 850	13 699	10 290	199,521	12 012	8 603	214,510	11 932	8 523	200 794	410
420	14 206	10 714	227,258	12 232	8 740	207,549	14 043	10 551	200,350	12 314	8 822	215,241	12 225	8 733	201,499	420
430	14 628	11 053	228,252	12 526	8 951	208,252	14 388	10 813	201,160	12 618	9 043	215,955	12 518	8 943	202,189	430
440	15 054	11 393	229,230	12 821	9 163	208,929	14 734	11 075	201,955	12 923	9 264	216,656	12 811	9 153	202,863	440
450	15 483	11 742	230,194	13 116	9 375	209,593	15 080	11 339	202,734	13 228	9 487	217,342	13 105	9 363	203,523	450
460	15 916	12 091	231,144	13 412	9 587	210,243	15 428	11 603	203,497	13 535	9 710	218,016	13 399	9 574	204,170	460
470	16 351	12 444	232,080	13 708	9 800	210,880	15 777	11 869	204,247	13 842	9 935	218,676	13 693	9 786	204,803	470
480	16 791	12 800	233,004	14 005	10 014	211,504	16 126	12 135	204,982	14 151	10 160	219,326	13 988	9 997	205,424	480
490	17 232	13 158	233,916	14 302	10 228	212,117	16 477	12 403	205,705	14 460	10 386	219,963	14 285	10 210	206,033	490
500	17 678	13 521	234,814	14 600	10 443	212,719	16 828	12 671	206,413	14 770	10 614	220,589	14 581	10 423	206,630	500
510	18 126	13 885	235,700	14 898	10 658	213,310	17 181	12 940	207,112	15 082	10 842	221,206	14 876	10 635	207,216	510
520	18 576	14 253	236,575	15 197	10 874	213,890	17 534	13 211	207,799	15 395	11 071	221,812	15 172	10 848	207,792	520
530	19 029	14 622	237,439	15 497	11 090	214,460	17 889	13 482	208,475	15 708	11 301	222,409	15 469	11 062	208,358	530
540	19 485	14 996	238,292	15 797	11 307	215,020	18 245	13 755	209,139	16 022	11 533	222,997	15 766	11 277	208,914	540
550	19 945	15 372	239,135	16 097	11 524	215,572	18 601	14 028	209,795	16 338	11 765	223,576	16 064	11 492	209,461	550
560	20 407	15 751	239,962	16 399	11 743	216,115	18 959	14 303	210,440	16 654	11 998	224,146	16 363	11 707	209,999	560
570	20 870	16 131	240,789	16 701	11 961	216,649	19 318	14 579	211,075	16 971	12 232	224,708	16 662	11 923	210,528	570
580	21 337	16 515	241,602	17 003	12 181	217,175	19 678	14 856	211,702	17 290	12 467	225,262	16 962	12 139	211,049	580
590	21 807	16 902	242,405	17 307	12 401	217,693	20 039	15 134	212,320	17 609	12 703	225,808	17 262	12 356	211,562	590

T(K), $\bar{h}$ y $\bar{u}$(kJ/kmol), $\bar{s}°$(kJ/kmol · K)

	Dióxido de carbono, CO_2 ($\bar{h}_f^\circ$ = −393,520 kJ/kmol)			Monóxido de carbono, CO ($\bar{h}_f^\circ$ = −110,530 kJ/kmol)			Vapor de agua, H_2O ($\bar{h}_f^\circ$ = −241,820 kJ/kmol)			Oxígeno, O_2 ($\bar{h}_f^\circ$ = 0 kJ/kmol)			Nitrógeno, N_2 ($\bar{h}_f^\circ$ = 0 kJ/kmol)			
T	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}°$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}°$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}°$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}°$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}°$	T
600	22 280	17 291	243,199	17 611	12 622	218,204	20 402	15 413	212,920	17 929	12 940	226,346	17 563	12 754	212,066	600
610	22 754	17 683	243,983	17 915	12 843	218,708	20 765	15 693	213,529	18 250	13 178	226,877	17 864	12 792	212,564	610
620	23 231	18 076	244,758	18 221	13 066	219,205	21 130	15 975	214,122	18 572	13 417	227,400	18 166	13 011	213,055	620
630	23 709	18 471	245,524	18 527	13 289	219,695	21 495	16 257	214,707	18 895	13 657	227,918	18 468	13 230	213,541	630
640	24 190	18 869	246,282	18 833	13 512	220,179	21 862	16 541	215,285	19 219	13 898	228,429	18 772	13 450	214,018	640
650	24 674	19 270	247,032	19 141	13 736	220,656	22 230	16 826	215,856	19 544	14 140	228,932	19 075	13 671	214,489	650
660	25 160	19 672	247,773	19 449	13 962	221,127	22 600	17 112	216,419	19 870	14 383	229,430	19 380	13 892	214,954	660
670	25 648	20 078	248,507	19 758	14 187	221,592	22 970	17 399	216,976	20 197	14 626	229,920	19 685	14 114	215,413	670
680	26 138	20 484	249,233	20 068	14 414	222,052	23 342	17 688	217,527	20 524	14 871	230,405	19 991	14 337	215,866	680
690	26 631	20 894	249,952	20 378	14 641	222,505	23 714	17 978	218,071	20 854	15 116	230,885	20 297	14 560	216,314	690
700	27 125	21 305	250,663	20 690	14 870	222,953	24 088	18 268	218,610	21 184	15 364	231,358	20 604	14 784	216,756	700
710	27 622	21 719	251,368	21 002	15 099	223,396	24 464	18 561	219,142	21 514	15 611	231,827	20 912	15 008	217,192	710
720	28 121	22 134	252,065	21 315	15 328	223,833	24 840	18 854	219,668	21 845	15 859	232,291	21 220	15 234	217,624	720
730	28 622	22 552	252,755	21 628	15 558	224,265	25 218	19 148	220,189	22 177	16 107	232,748	21 529	15 460	218,059	730
740	29 124	22 972	253,439	21 943	15 789	224,692	25 597	19 444	220,707	22 510	16 357	233,201	21 839	15 686	218,472	740
750	29 629	23 393	254,117	22 258	16 022	225,115	25 977	19 741	221,215	22 844	16 607	233,649	22 149	15 913	218,889	750
760	30 135	23 817	254,787	22 573	16 255	225,533	26 358	20 039	221,720	23 178	16 859	234,091	22 460	16 141	219,301	760
770	30 644	24 242	255,452	22 890	16 488	225,947	26 741	20 339	222,221	23 513	17 111	234,528	22 772	16 370	219,709	770
780	31 154	24 669	256,110	23 208	16 723	226,357	27 125	20 639	222,717	23 850	17 364	234,960	23 085	16 599	220,113	780
790	31 665	25 097	256,762	23 526	16 957	226,762	27 510	20 941	223,207	24 186	17 618	235,387	23 398	16 830	220,512	790
800	32 179	25 527	257,408	23 844	17 193	227,162	27 896	21 245	223,693	24 523	17 872	235,810	23 714	17 061	220,907	800
810	32 694	25 959	258,048	24 164	17 429	227,559	28 284	21 549	224,174	24 861	18 126	236,230	24 027	17 292	221,298	810
820	33 212	26 394	258,682	24 483	17 665	227,952	28 672	21 855	224,651	25 199	18 382	236,644	24 342	17 524	221,684	820
830	33 730	26 829	259,311	24 803	17 902	228,339	29 062	22 162	225,123	25 537	18 637	237,055	24 658	17 757	222,067	830
840	34 251	27 267	259,934	25 124	18 140	228,724	29 454	22 470	225,592	25 877	18 893	237,462	24 974	17 990	222,447	840
850	34 773	27 706	260,551	25 446	18 379	229,106	29 846	22 779	226,057	26 218	19 150	237,864	25 292	18 224	222,822	850
860	35 296	28 125	261,164	25 768	18 617	229,482	30 240	23 090	226,517	26 559	19 408	238,264	25 610	18 459	223,194	860
870	35 821	28 588	261,770	26 091	18 858	229,856	30 635	23 402	226,973	26 899	19 666	238,660	25 928	18 695	223,562	870
880	36 347	29 031	262,371	26 415	19 099	230,227	31 032	23 715	227,426	27 242	19 925	239,051	26 248	18 931	223,927	880
890	36 876	29 476	262,968	26 740	19 341	230,593	31 429	24 029	227,875	27 584	20 185	239,439	26 568	19 168	224,288	890
900	37 405	29 922	263,559	27 066	19 583	230,957	31 828	24 345	228,321	27 928	20 445	239,823	26 890	19 407	224,647	900
910	37 935	30 369	264,146	27 392	19 826	231,317	32 228	24 662	228,763	28 272	20 706	240,203	27 210	19 644	225,002	910
920	38 467	30 818	264,728	27 719	20 070	231,674	32 629	24 980	229,202	28 616	20 967	240,580	27 532	19 883	225,353	920
930	39 000	31 268	265,304	28 046	20 314	232,028	33 032	25 300	229,637	28 960	21 228	240,953	27 854	20 122	225,701	930
940	39 535	31 719	265,877	28 375	20 559	232 379	33 436	25 621	230,070	29 306	21 491	241,323	28 178	20 362	226,047	940
950	40 070	32 171	266,444	28 703	20 805	232,727	33 841	25 943	230,499	29 652	21 754	241,689	28 501	20 603	226,389	950
960	40 607	32 625	267,007	29 033	21 051	233,072	34 247	26 265	230,924	29 999	22 017	242,052	28 826	20 844	226,728	960
970	41 145	33 081	267,566	29 362	21 298	233,413	34 653	26 588	231,347	30 345	22 280	242,411	29 151	21 086	227,064	970
980	41 685	33 537	268,119	29 693	21 545	233,752	35 061	26 913	231,767	30 692	22 544	242,768	29 476	21 328	227,398	980
990	42 226	33 995	268,670	30 024	21 793	234,088	35 472	27 240	232,184	31 041	22 809	243,120	29 803	21 571	227,728	990

Tabla A.23 (*Continuación*)

$T(\mathrm{K})$, $\bar{h}$ y $\bar{u}(\mathrm{kJ/kmol})$, $\bar{s}^\circ(\mathrm{kJ/kmol \cdot K})$

	Dióxido de carbono, CO_2 ($\bar{h}_f^\circ = -393{,}520$ kJ/kmol)			Monóxido de carbono, CO ($\bar{h}_f^\circ = -110{,}530$ kJ/kmol)			Vapor de agua, H_2O ($\bar{h}_f^\circ = -241{,}820$ kJ/kmol)			Oxígeno, O_2 ($\bar{h}_f^\circ = 0$ kJ/kmol)			Nitrógeno, N_2 ($\bar{h}_f^\circ = 0$ kJ/kmol)			
T	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	T
1000	42 769	34 455	269,215	30 355	22 041	234,421	35 882	27 568	232,597	31 389	23 075	243,471	30 129	21 815	228,057	1000
1020	43 859	35 378	270,293	31 020	22 540	235,079	36 709	28 228	233,415	32 088	23 607	244,164	30 784	22 304	228,706	1020
1040	44 953	36 306	271,354	31 688	23 041	235,728	37 542	28 895	234,223	32 789	24 142	244,844	31 442	22 795	229,344	1040
1060	46 051	37 238	272,400	32 357	23 544	236,364	38 380	29 567	235,020	33 490	24 677	245,513	32 101	23 288	229,973	1060
1080	47 153	38 174	273,430	33 029	24 049	236,992	39 223	30 243	235,806	34 194	25 214	246,171	32 762	23 782	230,591	1080
1100	48 258	39 112	274,445	33 702	24 557	237,609	40 071	30 925	236,584	34 899	25 753	246,818	33 426	24 280	231,199	1100
1120	49 369	40 057	275,444	34 377	25 065	238,217	40 923	31 611	237,352	35 606	26 294	247,454	34 092	24 780	231,799	1120
1140	50 484	41 006	276,430	35 054	25 575	238,817	41 780	32 301	238,110	36 314	26 836	248,081	34 760	25 282	232,391	1140
1160	51 602	41 957	277,403	35 733	26 088	239,407	42 642	32 997	238,859	37 023	27 379	248,698	35 430	25 786	232,973	1160
1180	52,724	42 913	278,362	36 406	26 602	239,989	43 509	33 698	239,600	37 734	27 923	249,307	36 104	26 291	233,549	1180
1200	53 848	43 871	279,307	37 095	27 118	240,663	44 380	34 403	240,333	38 447	28 469	249,906	36 777	26 799	234,115	1200
1220	54 977	44 834	280,238	37 780	27 637	241,128	45 256	35 112	241,057	39 162	29 018	250,497	37 452	27 308	234,673	1220
1240	56 108	45 799	281,158	38 466	28 426	241,686	46 137	35 827	241,773	39 877	29 568	251,079	38 129	27 819	235,223	1240
1260	57 244	46 768	282,066	39 154	28 678	242,236	47 022	36 546	242,482	40 594	30 118	251,653	38 807	28 331	235,766	1260
1280	58 381	47 739	282,962	39 884	29 201	242,780	47 912	37 270	243,183	41 312	30 670	252,219	39 488	28 845	236,302	1280
1300	59 522	48 713	283,847	40 534	29 725	243,316	48 807	38 000	243,877	42 033	31 224	252,776	40 170	29 361	236,831	1300
1320	60 666	49 691	284,722	41 266	30 251	243,844	49 707	38 732	244,564	42 753	31 778	253,325	40 853	29 878	237,353	1320
1340	61 813	50 672	285,586	41 919	30 778	244,366	50 612	39 470	245,243	43 475	32 334	253,868	41 539	30 398	237,867	1340
1360	62 963	51 656	286,439	42 613	31 306	244,880	51 521	40 213	245,915	44 198	32 891	254,404	42 227	30 919	238,376	1360
1380	64 116	52 643	287,283	43 309	31 836	245,388	52 434	40 960	246,582	44 923	33 449	254,932	42 915	31 441	238,878	1380
1400	65 271	53 631	288,106	44 007	32 367	245,889	53 351	41 711	247,241	45 648	34 008	255,454	43 605	31 964	239,375	1400
1420	66 427	54 621	288,934	44 707	32 900	246,385	54 273	42 466	247,895	46 374	34 567	255,968	44 295	32 489	239,865	1420
1440	67 586	55 614	289,743	45 408	33 434	246,876	55 198	43 226	248,543	47 102	35 129	256,475	44 988	33 014	240,350	1440
1460	68 748	56 609	290,542	46 110	33 971	247,360	56 128	43 989	249,185	47 831	35 692	256,978	45 682	33 543	240,827	1460
1480	69 911	57 606	291,333	46 813	34 508	247,839	57 062	44 756	249,820	48 561	36 256	257,474	46 377	34 071	241,301	1480
1500	71 078	58 606	292,114	47 517	35 046	248,312	57 999	45 528	250,450	49 292	36 821	257,965	47 073	34 601	241,768	1500
1520	72 246	59 609	292,888	48 222	35 584	248,778	58 942	46 304	251,074	50 024	37 387	258,450	47 771	35 133	242,228	1520
1540	73 417	60 613	292,654	48 928	36 124	249,240	59 888	47 084	251,693	50 756	37 952	258,928	48 470	35 665	242,685	1540
1560	74 590	61 620	294,411	49 635	36 665	249,695	60 838	47 868	252,305	51 490	38 520	259,402	49 168	36 197	243,137	1560
1580	76 767	62 630	295,161	50 344	37 207	250,147	61 792	48 655	252,912	52 224	39 088	259,870	49 869	36 732	243,585	1580
1600	76 944	63 741	295,901	51 053	37 750	250,592	62 748	49 445	253,513	52 961	39 658	260,333	50 571	37 268	244,028	1600
1620	78 123	64 653	296,632	51 763	38 293	251,033	63 709	52,240	254,111	53 696	40 227	260,791	51 275	37 806	244,464	1620
1640	79 303	65 668	297,356	52 472	38 837	251,470	64 675	51 039	254,703	54 434	40 799	261,242	51 980	38 344	244,896	1640
1660	80 486	66 592	298,072	53 184	39 382	251,901	65 643	51 841	255,290	55 172	41 370	261,690	52 686	38 884	245,324	1660
1680	81 670	67 702	298,781	53 895	39 927	252,329	66 614	52 646	255,873	55 912	41 944	262,132	53 393	39 424	245,747	1680
1700	82 856	68 721	299,482	54 609	40 474	252,751	67 589	53 455	256,450	56 652	42 517	262,571	54 099	39 965	246,166	1700
1720	84 043	69 742	300,177	55 323	41 023	253,169	68 567	54 267	257,022	57 394	43 093	263,005	54 807	40 507	246,580	1720
1740	85 231	70 764	300,863	56 039	41 572	253,582	69 550	55 083	257,589	58 136	43 669	263,435	55 516	41 049	246,990	1740

$T(\mathrm{K})$, $\bar{h}$ y $\bar{u}(\mathrm{kJ/kmol})$, $\bar{s}^\circ(\mathrm{kJ/kmol \cdot K})$

	Dióxido de carbono, CO_2 ($\bar{h}_f^\circ$ = −393,520 kJ/kmol)			Monóxido de carbono, CO ($\bar{h}_f^\circ$ = −110,530 kJ/kmol)			Vapor de agua, H_2O ($\bar{h}_f^\circ$ = −241,820 kJ/kmol)			Oxígeno, O_2 ($\bar{h}_f^\circ$ = 0 kJ/kmol)			Nitrógeno, N_2 ($\bar{h}_f^\circ$ = 0 kJ/kmol)			
T	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	$\bar{h}$	$\bar{u}$	$\bar{s}^\circ$	T
1760	86 420	71 787	301,543	56 756	42 123	253,991	70 535	55 902	258,151	58 800	44 247	263,861	56 227	41 594	247,396	1760
1780	87 612	72 812	302,271	57 473	42 673	254,398	71 523	56 723	258,708	59 624	44 825	264,283	56 938	42 139	247,798	1780
1800	88 806	73 840	302,884	58 191	43 225	254,797	72 513	57 547	259,262	60 371	45 405	264,701	57 651	42 685	248,195	1800
1820	90 000	74 868	303,544	58 910	43 778	255,194	73 507	58 375	259,811	61 118	45 986	265,113	58 363	43 231	248,589	1820
1840	91 196	75 897	304,198	59 629	44 331	255,587	74 506	59 207	260,357	61 866	46 568	265,521	59 075	43 777	248,979	1840
1860	92 394	76 929	304,845	60 351	44 886	255,976	75 506	60 042	260,898	62 616	47 151	265,925	59 790	44 324	249,365	1860
1880	93 593	77 962	305,487	61 072	45 441	256,361	76 511	60 880	261,436	63 365	47 734	266,326	60 504	44 873	249,748	1880
1900	94 793	78 996	306,122	61 794	45 997	256,743	77 517	61 720	261,969	64 116	48 319	266,722	61 220	45 423	250,128	1900
1920	95 995	80 031	306,751	62 516	46 552	257,122	78 527	62 564	262,497	64 868	48 904	267,115	61 936	45 973	250,502	1920
1940	97 197	81 067	307,374	63 238	47 108	257,497	79 540	63 411	263,022	65 620	49 490	267,505	62 654	46 524	250,874	1940
1960	98 401	82 105	307,992	63 961	47 665	257,868	80 555	64 259	263,542	66 374	50 078	267,89t	63 381	47 075	251,242	1960
1980	99 606	83 144	308,604	64 684	48 221	258,236	81 573	65 111	264,059	67 127	50 665	268,275	64 090	47 627	251,607	1980
2000	100 804	84 185	309,210	65 408	48 780	258,600	82 593	65 965	264,571	67 881	51 253	268,655	64 810	48 181	251,969	2000
2050	103 835	86 791	310,701	67 224	50 179	259,494	85,156	68 111	265,838	69 772	52 727	269,588	66 612	49 567	252,858	2050
2100	106 864	89 404	312,160	69 044	51 584	260,370	87 735	70 275	267,081	71 668	54 208	270,504	68 417	50 957	253,726	2100
2150	109 898	92 023	313,589	70 864	52 988	261,226	90 330	72 454	268,301	73 573	55 697	271,399	70 226	52 351	254,578	2150
2200	112,939	94,648	314,988	72 688	54 396	262,065	92 940	74 649	269,500	75 484	57 192	272,278	72 040	53 749	255,412	2200
2250	115 984	97 277	316,356	74 516	55 809	262,887	95 562	76 855	270,679	77 397	58 690	273,136	73 856	55 149	256,227	2250
2300	119 035	99 912	317,695	76 345	57 222	263,692	98 199	79 076	271,839	79 316	60 193	273,981	75 676	56 553	257,027	2300
2350	122,091	102 552	319,011	78 178	58 640	264,480	100 846	81 308	272,978	81 243	61 704	274,809	77 496	57 958	257,810	2350
2400	125 152	105 197	320,302	80 015	60 060	265,253	103 508	83 553	274,098	83 174	63 219	275,625	79 320	59 366	258,580	2400
2450	128 219	107 849	321,566	81 852	61 482	266,012	106 183	85 811	275,201	85 112	64 742	276,424	81 149	60 779	259,332	2450
2500	131,290	110 504	322,808	83 692	62 906	266,755	108 868	88 082	276,286	87 057	66 271	277,207	82 981	62 195	260,073	2500
2550	134 368	113 166	324,026	85 537	64 335	267,485	111 565	90 364	277,354	89 004	67 802	277,979	84 814	63 613	260,799	2550
2600	137 449	115 832	325,222	87 383	65 766	268,202	114 273	92 656	278,407	90 956	69 339	278,738	86 650	65 033	261,512	2600
2650	140 533	118 500	326,396	89 230	67 197	268,905	116 991	94 958	279,441	92 916	70 883	279,485	88 488	66 455	262,213	2650
2700	143 620	121 172	327,549	91 077	68 628	269,596	119 717	97 269	280,462	94 881	72 433	280,219	90 328	67 880	262,902	2700
2750	146 713	123 849	328,684	92 930	70 066	270,285	122 453	99 588	281,464	96 852	73 987	280,942	92 171	69 306	263,577	2750
2800	149 808	126 528	329,800	94 784	71 504	270,943	125 198	101 917	282,453	98 826	75 546	281,654	94 014	70 734	264,241	2800
2850	152 908	129 212	330,896	96 639	72 945	271,602	127 952	104 256	283,429	100 808	77 112	282,357	95 859	72 163	264,895	2850
2900	156 009	131 898	331,975	98 495	74 383	272,249	130 717	106 605	284,390	102 793	78 682	283,048	97 705	73 593	265,538	2900
2950	159 117	134 589	333,037	100 352	75 825	272,884	133 486	108 959	285,338	104 785	80 258	283,728	99 556	75 028	266,170	2950
3000	162 226	137 283	334,084	102 210	77 267	273,508	136 264	111 321	286,273	106 780	81 837	284,399	101 407	76 464	266,793	3000
3050	165 341	139 982	335,114	104 073	78 715	274,123	139 051	113 692	287,194	108 778	83 419	285,060	103 260	77 902	267,404	3050
3100	168 456	142 681	336,126	105 939	80 164	274,730	141 846	116 072	288,102	110 784	85 009	285,713	105 115	79 341	268,007	3100
3150	171 576	145 385	337,124	107 802	81 612	275,326	144 648	118 458	288,999	112 795	86 601	286,355	106 972	80 782	268,601	3150
3200	174 695	148 089	338,109	109 667	83 061	275,914	147 457	120 851	289,884	114 809	88 203	286,989	108 830	82 224	269,186	3200
3250	177 822	150 801	339,069	111 534	84 513	276,494	150 272	123 250	290,756	116 827	89 804	287,614	110 690	83 668	269,763	3250

Fuente: Las tablas A-23 se han basado en JANAF Thermodynamical Tables, NSRDS-NBS-37, 1971.

Tabla A.24 Constantes para las ecuaciones de estado de Van der Waals, Redlich-Kwong y Benedict-Webb-Rubin

1. Van der Waals y Redlich-Kwong: Constantes para la presión en bar, el volumen específico en $m^3/kmol$ y la temperatura en K.

	Van der Waals		Redlich-Kwong	
Sustancia	a bar $\left(\frac{m^3}{kmol}\right)^2$	b $\frac{m^3}{kmol}$	a bar $\left(\frac{m^3}{kmol}\right)^2 K^{1/2}$	b $\frac{m^3}{kmol}$
Agua (H_2O)	5,531	0,0305	142,59	0,02111
Aire	1,368	0,0367	15,989	0,02541
Butano (C_4H_{10})	13,86	0,1162	289,55	0,08060
Dióxido de azufre (SO_2)	6,883	0,0569	144,80	0,03945
Dióxido de carbono (CO_2)	3,647	0,0428	64,43	0,02963
Metano (CH_4)	2,293	0,0428	32,11	0,02965
Monóxido de carbono (CO)	1,474	0,0395	17,22	0,02737
Nitrógeno (N_2)	1,366	0,0386	15,53	0,02677
Oxígeno (O_2)	1,369	0,0317	17,22	0,02197
Propano (C_3H_8)	9,349	0,0901	182,23	0,06242
Refrigerante 12	10,49	0,0971	208,59	0,06731

Fuente: Calculadas a partir de datos críticos.

2. Benedict-Webb-Rubin: Constantes para la presión en bar, el volumen específico en $m^3/kmol$ y la temperatura en K.

Sustancia	a	A	b	B	c	C	α	γ
C_4H_{10}	1,9073	10,218	0,039998	0,12436	$3{,}206 \times 10^5$	$1{,}006 \times 10^6$	$1{,}101 \times 10^{-3}$	0,0340
CO_2	0,1386	2,7737	0,007210	0,04991	$1{,}512 \times 10^4$	$1{,}404 \times 10^5$	$8{,}47 \times 10^{-5}$	0,00539
CO	0,0371	1,3590	0,002632	0,05454	$1{,}054 \times 10^3$	$8{,}676 \times 10^3$	$1{,}350 \times 10^{-4}$	0,0060
CH_4	0,0501	1,8796	0,003380	0,04260	$2{,}579 \times 10^3$	$2{,}287 \times 10^4$	$1{,}244 \times 10^{-4}$	0,0060
N_2	0,0254	1,0676	0,002328	0,04074	$7{,}381 \times 10^2$	$8{,}166 \times 10^3$	$1{,}272 \times 10^{-4}$	0,0053

Fuente: H. W. Cooper y J. C. Goldfrank, *Hydrocarbon Processing, 46* (12): 141 (1967).

Tabla A.25 Entalpía de formación, función de Gibbs de formación y entropía absoluta para diversas sustancias a 298 K y 1 atm

Sustancia	Fórmula	Masa molar M (kg/kmol)	Enatalpía de formación, $\bar{h}_f^\circ$ (kJ/kmol)	Función de Gibbs de formación, $\bar{g}_f^\circ$ kJ/kmol)	Entropía absoluta, $\bar{s}^\circ$ (kJ/kmol · K)	Poder calorífico	
						Superior (kJ/kg)	Inferior (kJ/kg)
Carbono	C(s)	12,01	0	0	5,74	32 770	32 770
Hidrógeno	H_2(g)	2,016	0	0	130,57	141 780	119 950
Nitrógeno	N_2(g)	28,01	0	0	191,50	—	—
Oxígeno	O_2(g)	32,00	0	0	205,03	—	—
Monóxido de carbono	CO(g)	28,01	−110 530	−137 150	197,54	—	—
Dióxido de carbono	Co_2(g)	44,01	−393 520	−394 380	213,69	—	—
Agua	H_2O(g)	18,02	−241 820	−228 590	188,72	—	—
Agua	H_2O(l)	18,02	−285 830	−237 180	69,95	—	—
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2(g)	34,02	−136 310	−105 600	232,63	—	—
Amoníaco	NH_3(g)	17,03	−46 190	−16 590	192,33	—	—
Oxígeno	O(g)	16,00	249 170	231 770	160,95	—	—
Hidrógeno	H(g)	1,008	218 000	203 290	114,61	—	—
Nitrógeno	N(g)	14,01	472 680	455 510	153,19	—	—
Grupo oxhidrilo	OH(g)	17,01	39 460	34 280	183,75	—	—
Metano	CH_4(g)	16,04	−74 850	−50 790	186,16	55 510	50 020
Acetileno	C_2H_2(g)	26,04	226 730	209 170	200,85	49 910	48 220
Etileno	C_2H_2(g)	28,05	52 280	68 120	219,83	50 300	47 160
Etano	C_2H_6(g)	30,07	−84 680	−32 890	229,49	51 870	47 480
Propileno	C_3H_6(g)	42,08	20 410	62 720	266,94	48 920	45 780
Propano	C_3H_8(g)	44,09	−103 850	−23 490	269,91	50 350	46 360
Butano	C_4H_{10}(g)	58,12	−126 150	−15 710	310,03	49 500	45 720
Pentano	C_5H_{12}(g)	72,15	−146 440	−8 200	348,40	49 010	45 350
Octano	C_8H_{18}(g)	114,22	−208 450	17 320	463,67	48 260	44 790
Octano	C_8H_{18}(l)	114,22	−249 910	6 610	360,79	47 900	44 430
Benceno	C_6H_6(g)	78,11	82 930	129 660	269,20	42 270	40 580
Metanol	CH_3OH(g)	32,04	−200 890	−162 140	239,70	23 850	21 110
Metanol	CH_3OH(l)	32,04	−238 810	−166 290	126,80	22 670	19 920
Etanol	C_2H_5OH(g)	46,07	−235 310	−168 570	282,59	30 590	27 720
Etanol	C_2H_5OH(l)	46,07	−277 690	174 890	160,70	29 670	26 800

Fuente: Basadas en JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS-37, 1971; *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, NBS Tech. Note 270-3, 1968; y *API Research Project 44*, Carnegie Press, 1953. Se han calculado los valores del poder calorífico.

Tabla A.26 Exergía química molar estándar, $\bar{a}^q$ (kJ/kmol), de diversas sustancias seleccionadas, a 298 K y p_0.

Sustancia	Fórmula	Modelo I[a]	Modelo II[b]
Nitrógeno	$N_2(g)$	640	720
Oxígeno	$O_2(g)$	3 950	3 970
Dióxido de carbono	$CO_2(g)$	14 175	19 870
Agua	$H_2O(g)$	8 635	9 500
Agua	$H_2O(l)$	45	900
Carbono (grafito)	C(s)	404 590	410 260
Hidrógeno	$H_2(g)$	235 250	236 100
Azufre	S(s)	598 160	609 600
Monóxido de carbono	CO(g)	269 410	275 100
Dióxido de azufre	$SO_2(g)$	301 940	313 400
Monóxido de nitrógeno	NO(g)	88 850	88 900
Dióxido de nitrógeno	$NO_2(g)$	55 565	55 600
Sulfuro de hidrógeno	$H_2S(g)$	799 890	812 000
Amoníaco	$NH_3(g)$	336 685	337 900
Metano	$CH_4(g)$	824 350	831 650
Etano	$C_2H_6(g)$	1 482 035	1 495 840
Metanol	$CH_3OH(g)$	715 070	722 300
Metanol	$CH_3OH(l)$	710 745	718 000
Etanol	$C_2H_5OH(g)$	1 348 330	1 361 900
Etanol	$C_2H_5OH(l)$	1 342 085	1 357 700

[a] J. Ahrendts, "Die Exergie Chemisch Reaktionsfähiger Systeme", *VDI-Forschungsheft*, VDI-Verlag, Dusseldorf, 579, 1977. Véase también "Reference States", *Energy –The International Journal*, 5: 667-677, 1980. En el Modelo I, p_0 = 1,019 atm. Este modelo trata de establecer como criterio que el ambiente de referencia está en equilibrio Las sustancias de referencia se determinan suponiendo equilibrio químico restringido para el ácido nítrico y los nitratos y equilibrio termodinámico no restringido para los demás componentes químicos de la atmósfera, los océanos y una parte de la corteza terrestre. La composición química de la fase gas de este modelo se aproxima a la composición de la atmósfera natural.

[b] J. Szargut, D. R. Morris y F. R. Steward, *Exergy Analisis of Termal, Chemical, and Metallurgical Proceses*, Hemisphere, New York, 1988. En el Modelo II, p_0 = 1,0 atm. En el desarrollo de este modelo, para cada elemento químico se selecciona una sustancia de referencia tomada de entre las sustancias químicas que contienen el elemento considerado y que son frecuentes en el ambiente natural, aun cuando las sustancias no estén completamente en un equilibrio estable entre sí. La justificación de este modelo es que las sustancias que se encuentran en abundancia en la naturaleza tienen escaso valor económico. En términos generales, la composición química del ambiente de referencia para la exergía del Modelo II se aproxima más que la del Modelo I a la composición del ambiente natural, pero el criterio de equilibrio no siempre se satisface.

Tabla A.27 Logaritmos en base 10 de la constante de equilibrio K

Temp. K	$\log_{10} K$								Temp. °R
	$H_2 \leftrightarrows 2H$	$O_2 \leftrightarrows 2O$	$N_2 \leftrightarrows 2N$	$\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}N_2 \leftrightarrows NO$	$H_2O \leftrightarrows H_2 + \frac{1}{2}O_2$	$H_2O \leftrightarrows OH + \frac{1}{2}H_2$	$CO_2 \leftrightarrows CO + \frac{1}{2}O_2$	$CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O$	
298	−71,224	−81,208	−159,600	−15,171	−40,048	−46,054	−45,066	−5,018	537
500	−40,316	−45,880	−92,672	−8,783	−22,886	−26,130	−25,025	−2,139	900
1000	−17,292	−19,614	−43,056	−4,062	−10,062	−11,280	−10,221	−0,159	1800
1200	−13,414	−15,208	−34,754	−3,275	−7,899	−8,811	−7,764	+0,135	2160
1600	−8,532	−9,684	−24,350	−2,290	−5,180	−5,677	−4,706	+0,474	2880
1700	−7,666	−8,706	−22,512	−2,116	−4,699	−5,124	−4,169	+0,530	3060
1800	−6,896	−7,836	−20,874	−1,962	−4,270	−4,613	−3,693	+0,577	3240
1900	−6,204	−7,058	−19,410	−1,823	−3,886	−4,190	−3,267	+0,619	3420
2000	−5,580	−6,356	−18,092	−1,699	−3,540	−3,776	−2,884	+0,656	3600
2100	−5,016	−5,720	−16,898	−1,586	−3,227	−3,434	−2,539	+0,688	3780
2200	−4,502	−5,142	−15,810	−1,484	−2,942	−3,091	−2,226	+0,316	3960
2300	−4,032	−4,614	−14,818	−1,391	−2,682	−2,809	−1,940	+0,742	4140
2400	−3,600	−4,130	−13,908	−1,305	−2,443	−2,520	−1,679	+0,764	4320
2500	−3,202	−3,684	−13,070	−1,227	−2,224	−2,270	−1,440	+0,784	4500
2600	−2,836	−3,272	−12,298	−1,154	−2,021	−2,038	−1,219	+0,802	4680
2700	−2,494	−2,892	−11,580	−1,087	−1,833	−1,823	−1,015	+0,818	4860
2800	−2,178	−2,536	−10,914	−1,025	−1,658	−1,624	−0,825	+0,833	5040
2900	−1,882	−2,206	−10,294	−0,967	−1,495	−1,438	−0,649	+0,846	5220
3000	−1,606	−1,898	−9,716	−0,913	−1,343	−1,265	−0,485	+0,858	5400
3100	−1,348	−1,610	−9,174	−0,863	−1,201	−1,103	−0,332	+0,869	5580
3200	−1,106	−1,340	−8,664	−0,815	−1,067	−0,951	−0,189	+0,878	5760
3300	−0,878	−1,086	−8,186	−0,771	−0,942	−0,809	−0,054	+0,888	5940
3400	−0,664	−0,846	−7,736	−0,729	−0,824	−0,674	+0,071	+0,895	6120
3500	−0,462	−0,620	−7,312	−0,690	−0,712	−0,547	+0,190	+0,902	6300

Source: Based on data from the JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS-37, 1971,

Índice de figuras y gráficos

Figura A.1 Gráfica de la compresibilidad generalizada, $p_R \leq 1{,}0$ 856
Figura A.2 Gráfica de la compresibilidad generalizada, $p_R \leq 10{,}0$ 857
Figura A.3 Gráfica de la compresibilidad generalizada, $10 \leq p_R \leq 40$ 857
Figura A.4 Gráfica de la discrepancia de entalpía 858
Figura A.5 Gráfica de la discrepancia de entropía 859
Figura A.6 Gráfica del coeficiente de fugacidad 860
Figura A.7 Diagrama temperatura-entropía para el agua 861
Figura A.8 Diagrama entalpía-entropía para el agua 862
Figura A.9 Diagrama psicométrico para 1 atm 863

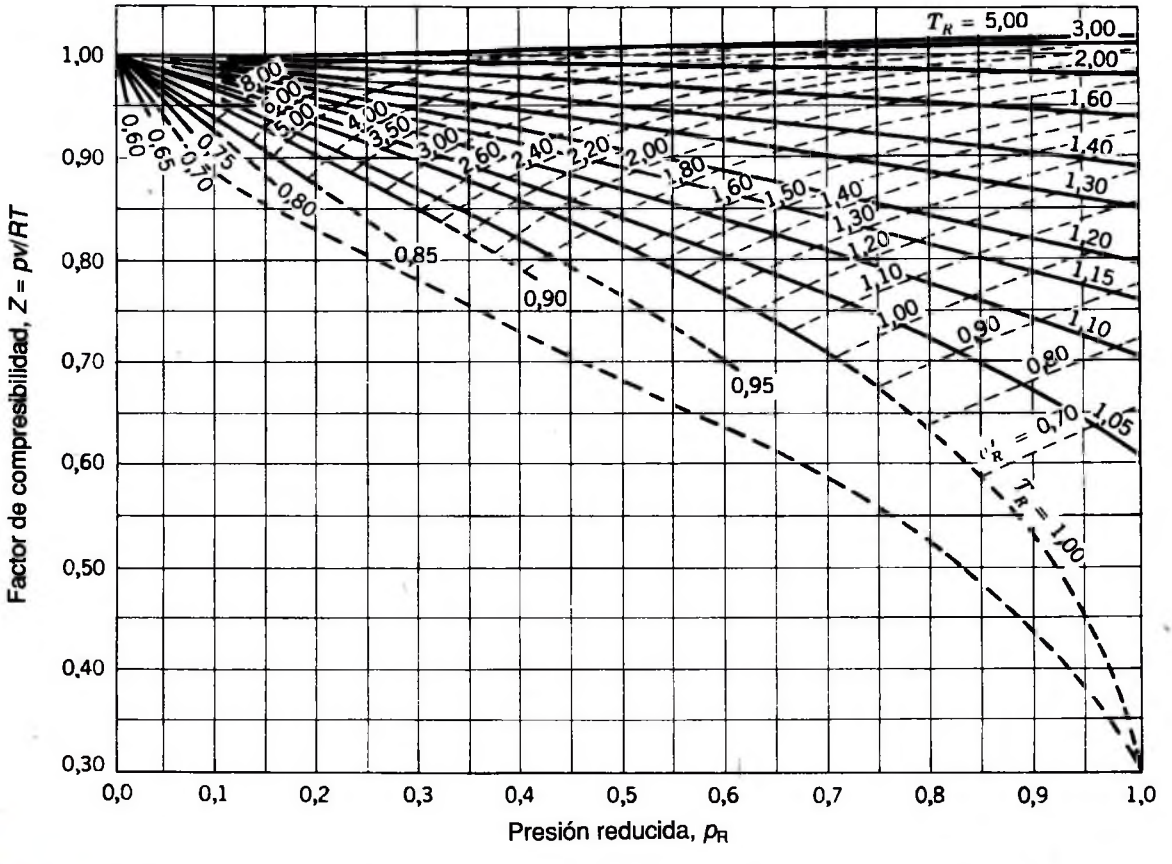


Figura A.1 Gráfica de la compresibilidad generalizada, $p_R \leq 1{,}0$. *Fuente*: E. F. Obert, *Concepts of Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1960.

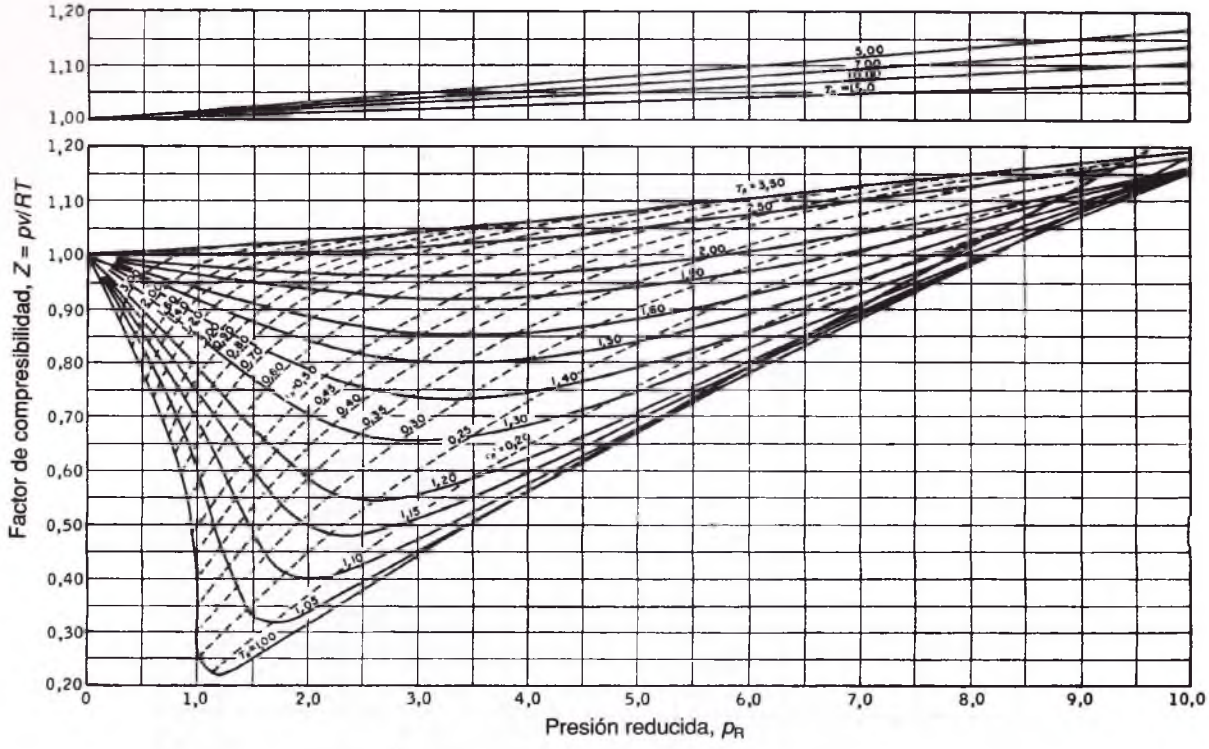


Figura A.2 Gráfica de la compresibilidad generalizada, $p_R \leq 10{,}0$. *Fuente*: E. F. Obert, *Concepts of Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1960.

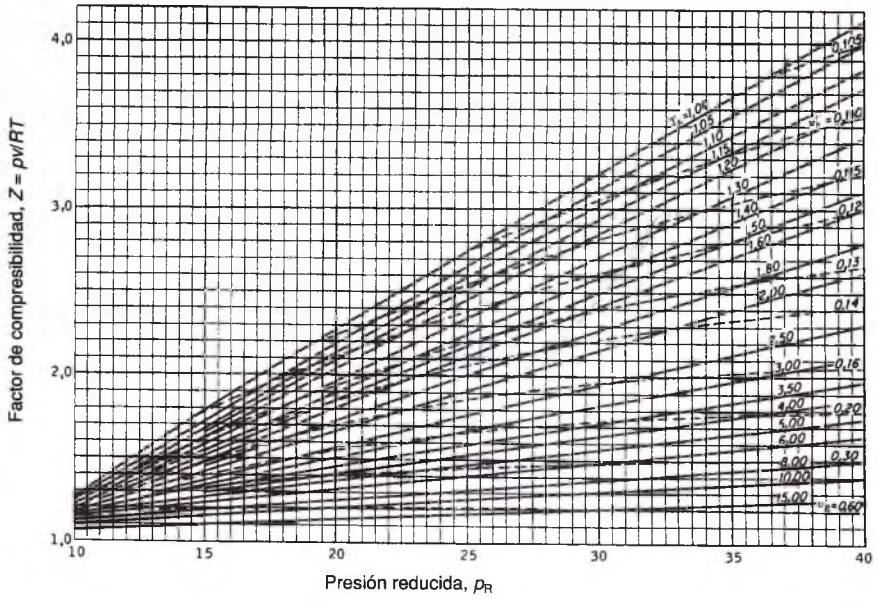


Figura A.3 Gráfica de la compresibilidad generalizada, $10 \leq p_R \leq 10{,}0$. *Fuente*: E. F. Obert, *Concepts of Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1960.

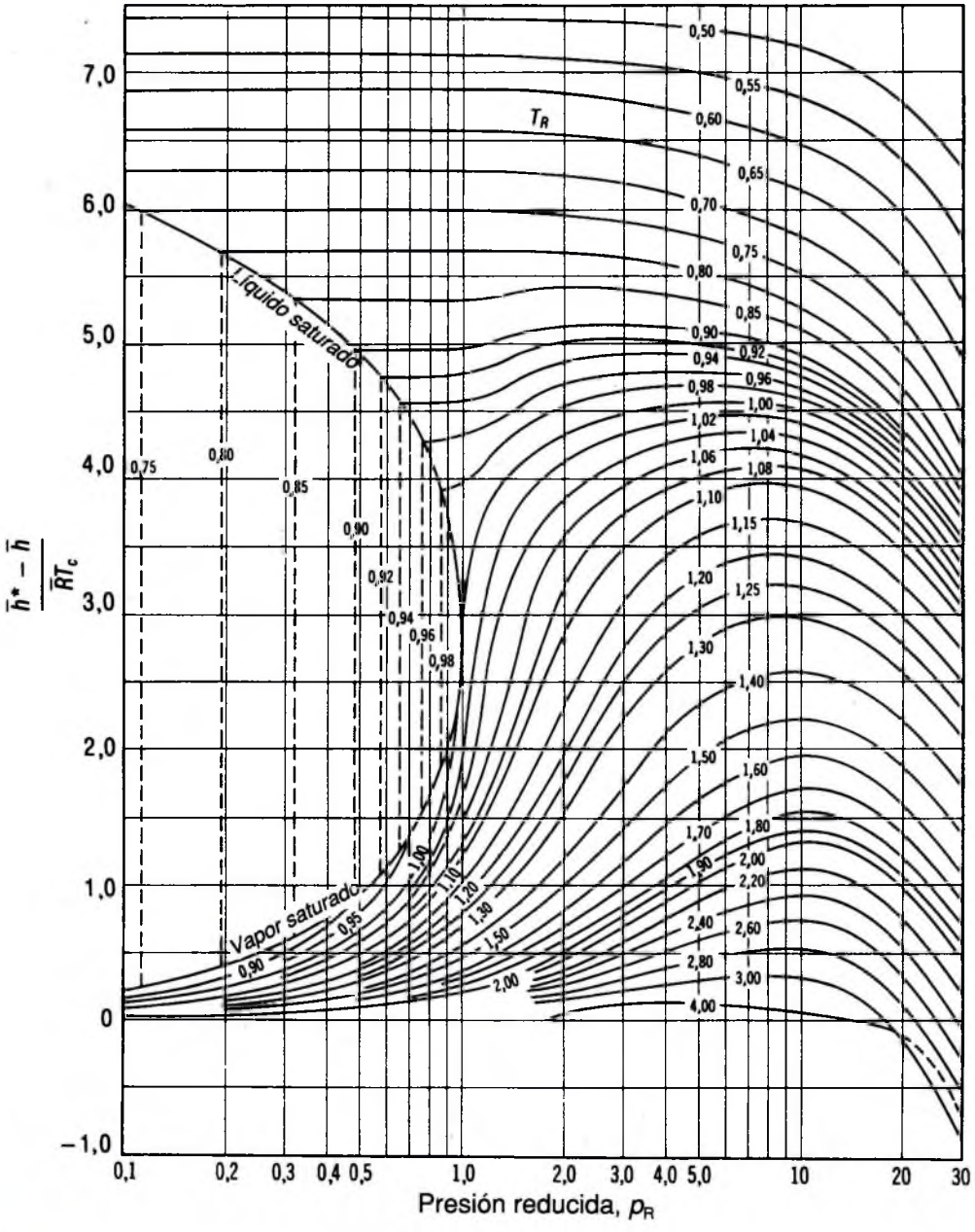


Figura A.4 Gráfica de la discrepancia de entalpía. *Fuente*: Adaptado de G. J. Van Wylen y R. E. Sonntag, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, 3rd. ed., English/SI, Wiley, New York, 1986.

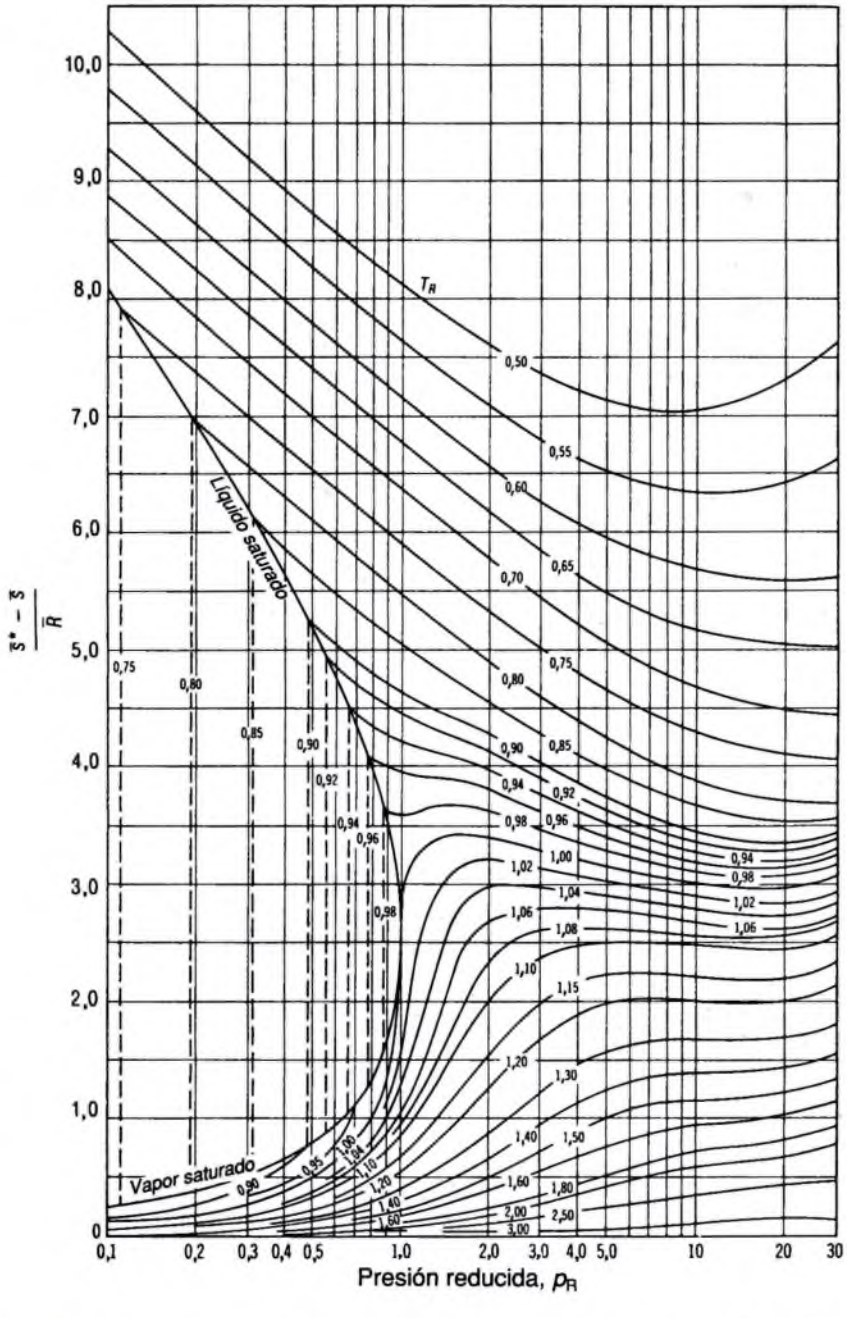


Figura A.5 Gráfica de la discrepancia de entropía. *Fuente*: Adaptado de G. J. Van Wylen y R. E. Sonntag, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, 3rd. ed., English/SI, Wiley, New York, 1986.

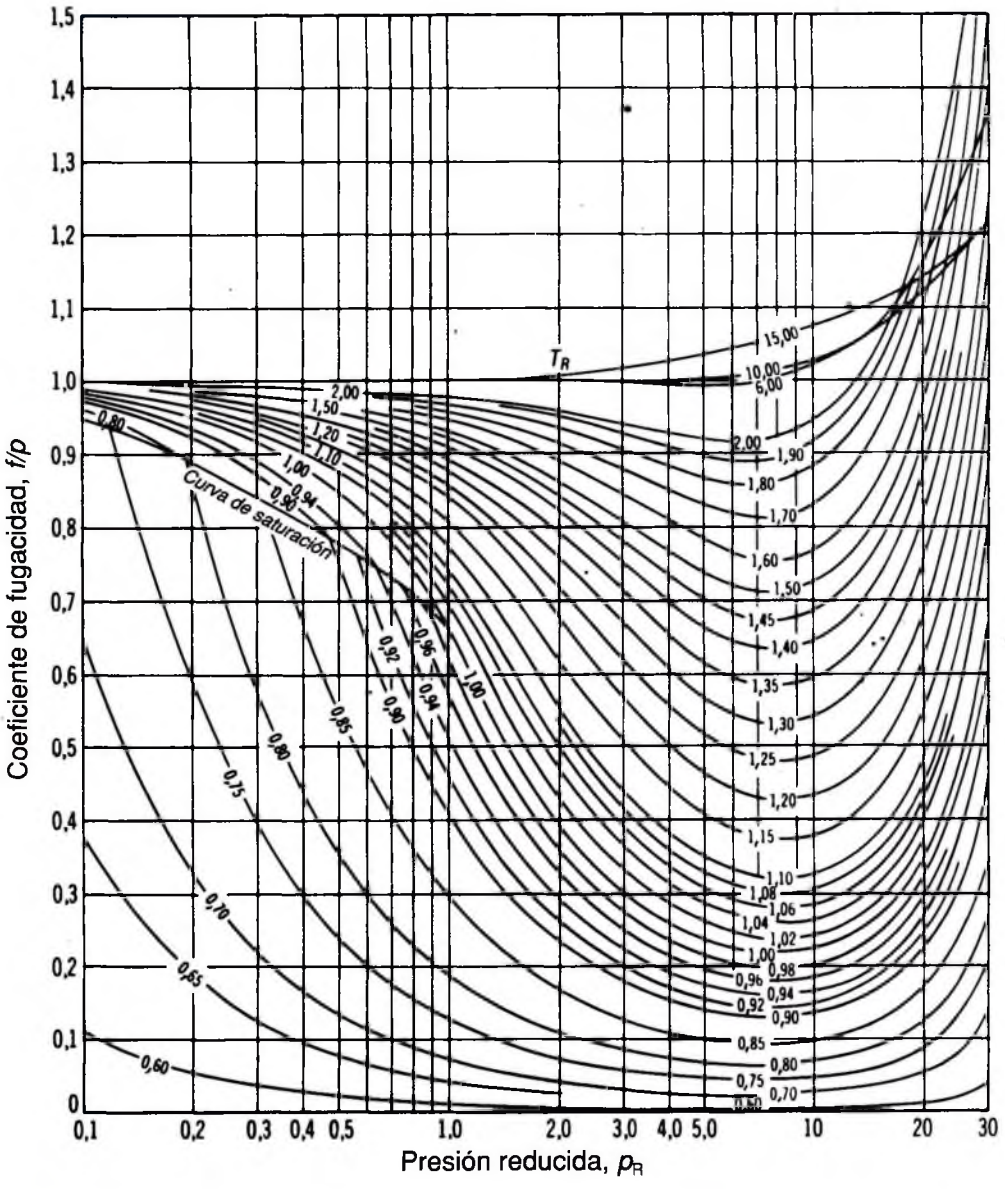


Figura A.6 Gráfica del coeficiente de fugacidad. *Fuente*: Adaptado de G. J. Van Wylen y R. E. Sonntag, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, 3rd. ed., English/SI, Wiley, New York, 1986.

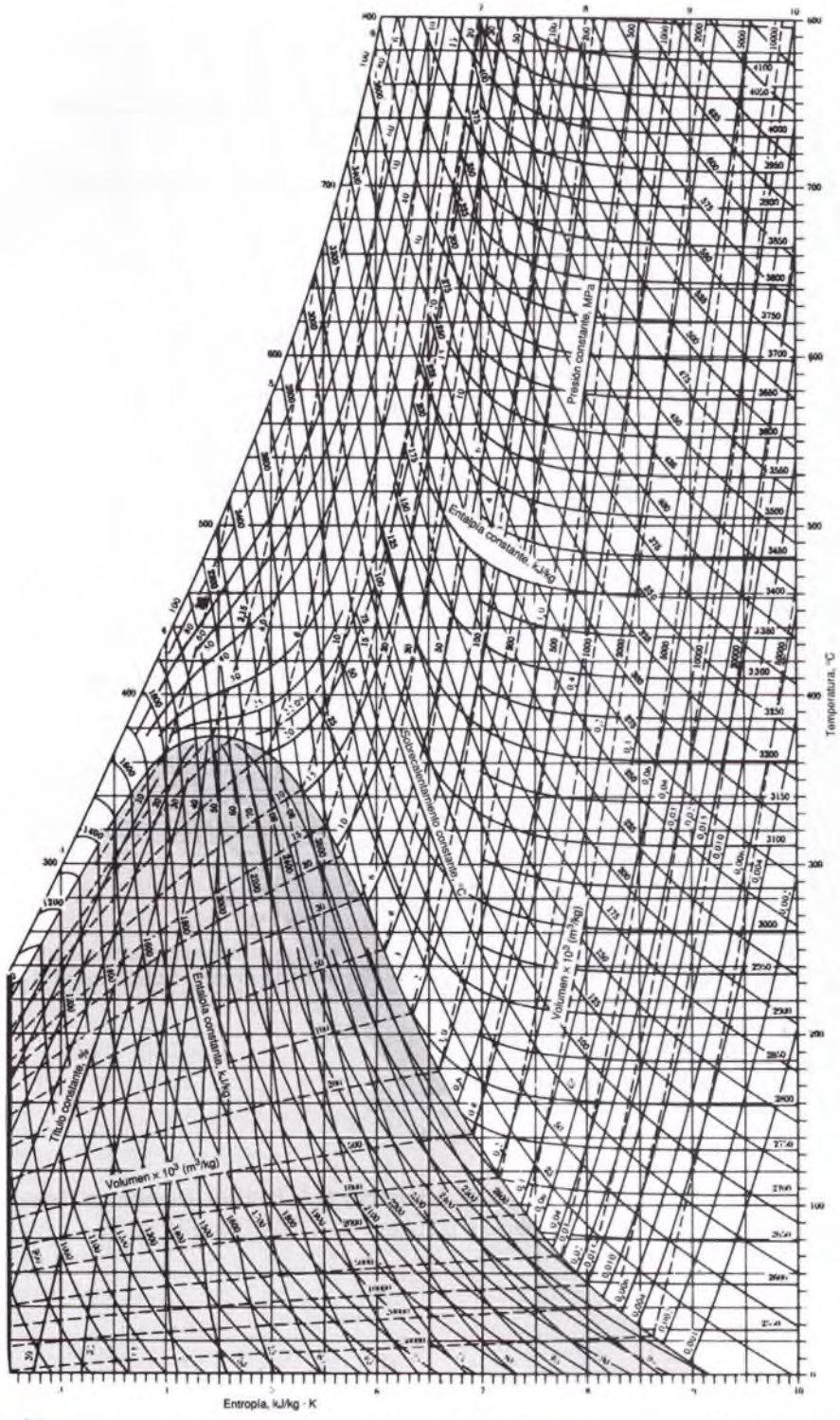


Figura A.7 Diagrama temperatura-entropía para el agua. *Fuente*: J. H. Keenan, F. G. Keyes, P. G. Hill y J. G. Moore, *Steam Tables*, Wiley, New York, 1978.

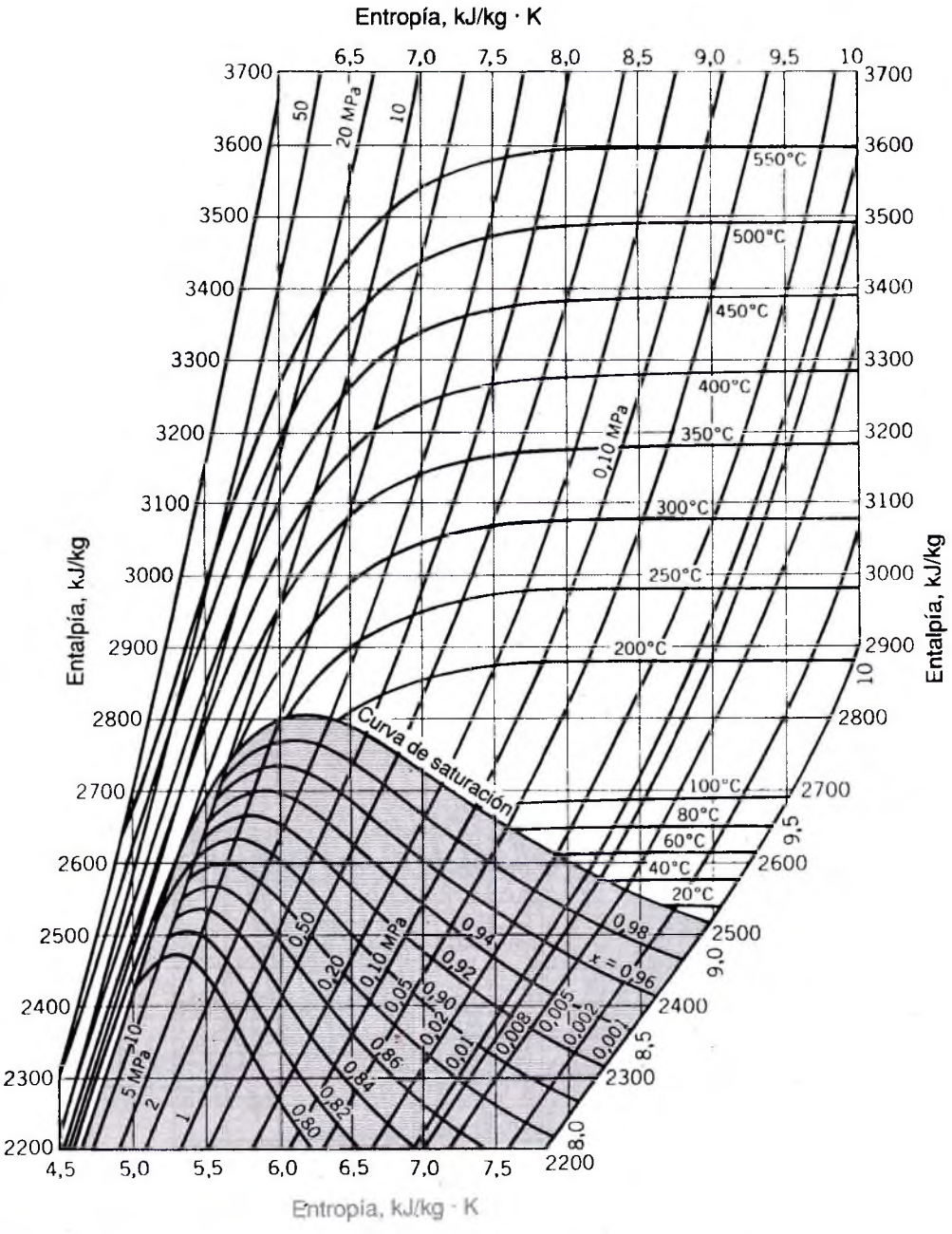


Figura A.8 · Diagrama entalpía-entropía para el agua. *Fuente*: J. B. Jones y G. A. Hawkins, *Engineering Thermodydamics*, 2nd ed., Wiley, New York, 1986.

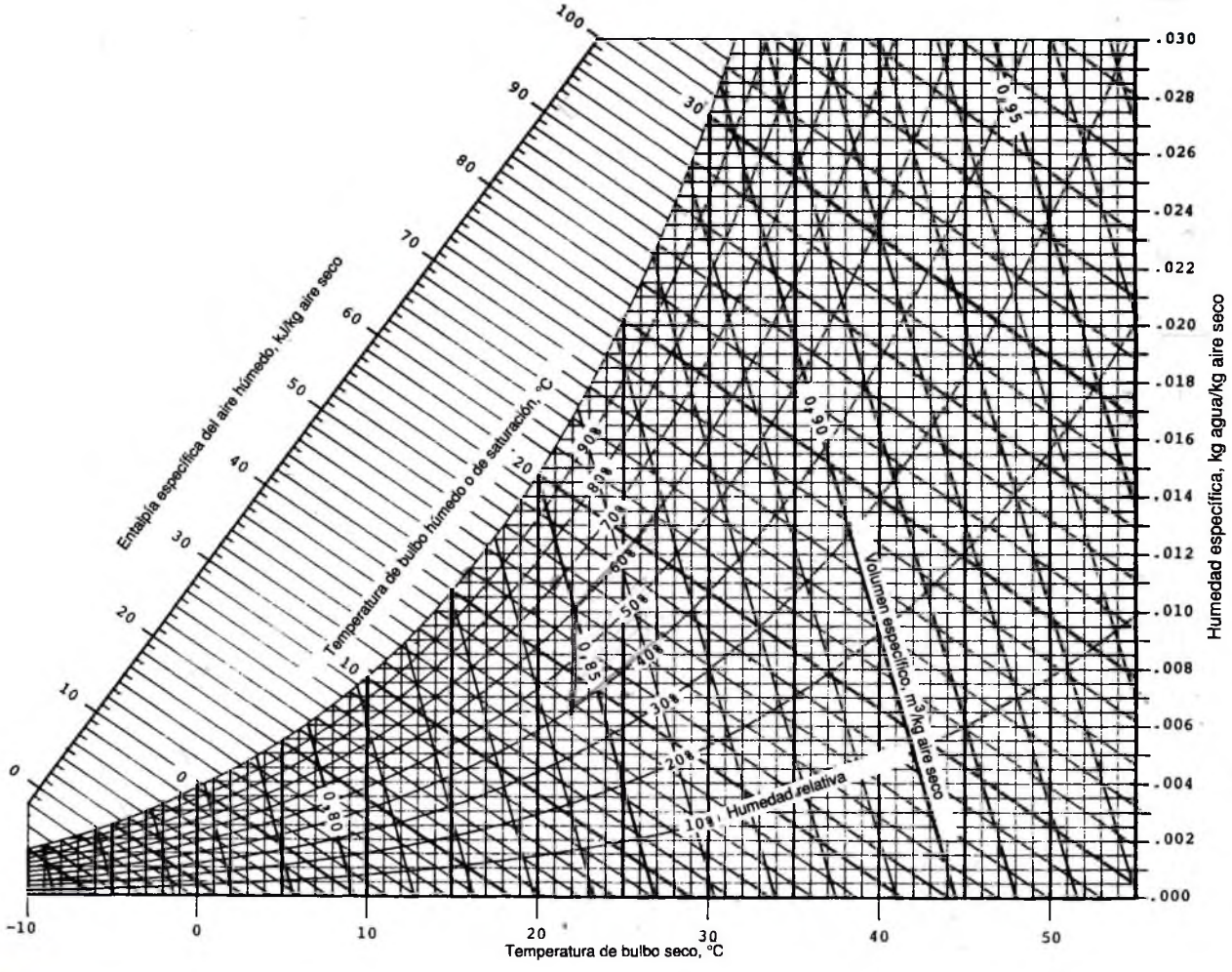


Figura A.9 Diagrama psicométrico para 1 atm. *Fuente*: Z. Zhang y M. B. Pate "A Methodology for Implementing a Psychometric Chart in a Computer Graphics System," *ASHRE Transactions*, vol. 94, Pt. 1988

Respuestas a problemas seleccionados

1.7 24,78; 1,785; 2,934; 1,134
1.8 6,86
1.9 531,9
1.10 8,33
1.11 1,935; 210,7; 522
1.12 0,2397
1.13 93,11; 0,642
1.14 1,18
1.15 2,67; 85,67
1.16 51 kPa (vacío)
1.17 $9{,}81 \times 10^{-4}$; 0,01333
1.18 0,2 bar (vacío)
1.19 849
1.20 101,98
1.22 A: 2,68; B: 1,28
1.24 21,11; –17,78; –34,44; 260; 100; –273,15
1.25 2288,9
1.26 –33,33; 166,67; 1,5
1.28 2,78; 4; 693; 50
2.1 14,2
2.2 50
2.3 56 520; 489 000; 162,8
2.4 60
2.8 150; 0,125
2.9 1,843
2.10 1,14
2.11 191; 688
2.13 13,2
2.14 11,08
2.15 –1,963
2.16 $-2{,}5 \times 10^{-5}$
2.17 45
2.18 0,145; 0,735; 5,67
2.19 25
2.20 64
2.21 Por columnas: 1ª: –90; 2ª: –60; 150; 3ª: –20; 40; 50; 4ª: 50; –80; 5ª: 70; 30
2.24 –5,625
2.26 1,56; 8640
2.27 29,8
2.32 (b) –8,28; (c) 36,9
2.33 25 000; 15 000
2.34 150
2.35 foco caliente: gases de la combustión del carbón; foco frío: agua de refrigeración
2.36 foco caliente: habitación; foco frío: interior del frigorífico (cámara de congelación)
2.37 foco caliente: aire exterior; foco frío: aire interior
2.38 24,75
2.39 1266,1; 1,67
2.40 12 500; 17 500
3.2 (a) y (c): vapor sobrecalentado; (b) dos fases líquido–vapor; (d) líquido subenfriado; (e) sólido
3.6 (a) 78,3
3.7 0,713
3.8 1,049
3.9 23,4
3.10 0,159
3.11 128,2; 0,0166
3.12 $m_f = 0{,}753$ kg; $m_g = 2{,}259$ kg
3.13 $m_f = 0{,}06067 \cdot (1 - 0{,}9)$ kg; $m_g = 0{,}06067 \cdot 0{,}9$ kg; $v_f/V = 0{,}0007$; $v_g/V = 0{,}9992$
3.14 0,2489; 49,4%
3.15 2,339; 99,745%; $v_f = 0{,}6738\%$
3.18 1,05%
3.21 (a) 1,695 m^3/kg; 2778,6 kJ/kg; (b) 111,4 °C; 2060,5 kJ/kg; (c) 0,2652 m^3/kg; 3260,7 kJ/kg; (d) 0,9177 MPa; 2827,5 kJ; (e) $2{,}36 \cdot 10^{-3}$ m^3/kg; 2055,9 kJ/kg; (f) 0,1022 m^3/k; 14,54 bar; (g) 0,2602 kPa; –354,09 kJ/kg; (h) $1{,}078 \cdot 10^{-3}$ m^3/kg; 587,82 kJ/kg;
3.23 (a) $1{,}120 \cdot 10^{-3}$ m^3/kg; 767,84 kJ/kg; (b) $1{,}127 \cdot 10^{-3}$ m^3/kg; 773,3 kJ/kg;
3.24 430,28
3.27 –991,5
3.28 1,95
3.33 4516; 338,6
3.36 505,8; 642,9; –3383,9; 3246,8
3.38

$$T(t) = T_0 - \frac{\dot{W}}{hA}\left\{1 - \exp\left[-\left(\frac{hA}{mc}\right)t\right]\right\}$$

3.40 0,87; 0,857
3.41 39,36
3.42 $4{,}85 \times 10^{-3}$; 160,6
3.44 (a) de 0 a 27,144; (b) de 0 a 18,850; (c) de 0 a 15,080
3.46 10,509; 12,730
3.47 300,7; 1,16
3.49 (a) 0,397; (b) 1,218; (c) 243,6; (d) 3,84; 18,8
3.52 425,6; 2,462
3.54 1,041
3.55 1,5
3.56 (b) –10,74; (c) –23,37
4.1 99,08
4.3

$$\frac{dL}{dt} = \frac{D_1^2 C_1 - D_2^2 C_2}{D_2}$$

4.4 $\dot{m} = \rho C_0 \cdot \pi R^2/2$; $C_{media} = C_0/2$
4.5 1,45; 13,6
4.6 94,23; 117,2
4.7 0,73; 0,042
4.8 342; 120,9
4.9 2307
4.10 0,284; 11,371
4.12 –48,9
4.14 0,73; 7
4.15 (a) 6264
4.16 405
4.19 0,961
4.20 328,6
4.23 138,3; 83,11
4.24 –632,2; –20,34; 526,5
4.25 336,2 MW; 100,2 MW; 3760,5 kg/s; 29,8%
4.26 –284,4; 1115; $2{,}3 \times 10^4$
4.28 47,4
4.29 0,023; 16,39
4.32 3,1; 67,8
4.33 $T(t) = -100 \exp(-0{,}3291t) + 200$; $p(t) = -2{,}6258 \exp(-0{,}3291t) + 17{,}3304$
5.2 sí
5.12 (b) $-\infty$ a $+\infty$; (c) $\eta = 1 - \exp(\theta_F)/\exp(\theta_C)$)
5.14 (a) $(1/\eta_{max}) - 1$, (b) $1/\eta_{max}$
5.15 (a) imposible; (b) reversible; (c) imposible; (d) irreversible; (e) irreversible; (f) reversible; (g) imposible

5.17 (a) = $\frac{T_C[T_C - T_F]}{T_C[T_C - T_F]}$, (b) $\frac{T_F}{T_F} < \frac{T_C}{T_C}$

5.19 952

5.22 4,8%

5.23 37,5%

5.24 7688; 13 833

5.25 (a) irreversible; (b) imposible; (c) reversible; (d) imposible

5.26 0,0268

5.27 6,37

5.28 7,96 €/día

5.30 20,8%

5.31 (a) 584,5; 292,7; (b) 0,193

5.33 (a) 200; 25; (b) 0,448

6.1 (a) $\sigma_{ciclo} = (W_R - W_I)/T_F$

6.4 $\dot{Q}_f(1 - T_0/T_s)/(1 - T_0/T_u)$

6.5 V; F; V; F; V; V

6.7 7,024; 2,3294; 3,7729

6.9 0,0246; –0,0344; 0,0099

6.10 –0,4969; –0,5028; –0,5039

6.11 1,2687; –62,02; –190,54; –0,346

6.13 0,206

6.15 (a) > 0; (b) = 0; (c) < 0; (d) > 0; (e) > 0; (f) indeterminado

6.17 (a) $W = m\,p\,(v_g - v_f)$; $Q = m\,(h_g - h_f)$

6.18 F; V; F; F

6.19 47,22

6.20 no; cedido por el sistema

6.21 no

6.22 63,4; 0,0323

6.23 223,9; 0,0051

6.25 60; 1,46; 0,032

6.26 319,9; $1{,}64 \times 10^{-3}$; $1{,}79 \times 10^{-3}$

6.28 7,774

6.29 6; 5,14 × 10–3

6.32 (a) mayor; (b) menor; (c) igual; (d) mayor; (e) mayor; (f) indeterminada

6.33 no

6.34 b → a

6.35 posible

6.37 22; 0,818

6.39 1,001

6.40 0,0224; 0,675; 0,0238

6.42 0,222; 0,2181

6.46 4,383; 183,1; 81,3%

6.48 645,06; 92%; 0,0209

6.49 256,7; 145,09

6.53 (b) –162,17; –30,66

6.54 41,789

7.3 (b) = $c_p T_0\left[\frac{T}{T_0} - 1 - \ln\frac{T}{T_0}\right]$

7.4 5,016

7.5 123°F; 710 rpm

7.9 (a) 2001,3; 1531,9; (c) 631,4; 397,8

7.11 Para P = 2: 5,94; para P = 0,5: 24,39

7.12 CO_2

7.13 –209,5; 39,6

7.17 W = 57,4 kJ; Q = 202,83 kJ; A_W = 28,7 kJ; A_Q = 57,93 kJ

7.18 –18,73; 17,1

7.19 –40,14; 13,42

7.21 (a) sí; (b) no

7.23 0,481; 0,044

7.26 111,27; 38,55

7.27 3 kW

7.28 (a) –6,8; 1,7; (b) 3,4

7.29 (a) 243,7; 23,1; A_Q = 81,7; A_W = 20,5; (b) 40,82

7.32 101,9

7.35 532,6; –15; 142,94; 157,44

7.39 –32,13; 3,43

7.41 64,17; 440,96; 1,929; 317,18

7.42 173,3; 2,8

7.44 (a) –57,55; (b) 90,68

7.45 (b) 63 000 €/año

7.46 46 012,5 €/año

7.51 5,6%

7.52 0,093; 7%

7.55 80%; 92,3%

7.56 2,65; 81,8%

7.60 382,9; $8{,}94 \times 10^4$; 45,9%

7.62 (b) capital: 75%

7.63 (b) 0,71

8.1 (a) $4{,}1 \times 10^5$; $258{,}4 \times 10^3$; $158{,}4 \times 10^3$; 38,7

8.2 $251{,}8 \times 10^3$; 39,7%; $6{,}53 \times 10^6$

8.3 44,63%; 33,2%; 1441,5; 798,34

8.6 2,94%; $6{,}56 \times 10^6$; $35{,}53 \times 10^6$

8.7 $8{,}2 \times 10^8$; 41; $5{,}88 \times 10^7$

8.9 25

8.11 24; 0,597; 1304,2; 990,9

8.13 33,6; $3{,}38 \times 10^5$; $8{,}48 \times 10^6$

8.15 44,2

8.17 (a) 1733,3; 43,8%

8.19 235×10^3; 42,5; $5{,}825 \times 10^6$

8.21 45,5%; $9{,}93 \times 10^5$

8.22 42,4%; 381

8.24 $2{,}43 \times 10^5$; 41,2; $6{,}14 \times 10^6$

8.27 36,8; $1{,}17 \times 10^6$

8.29 43,18; $3{,}375 \times 10^5$

8.32 39,2; $1{,}1 \times 10^6$

8.35 46,3%; $1{,}588 \times 10^6$

8.36 (a) $9{,}92 \times 10^5$; $6{,}89 \times 10^6$; (b) $1{,}21 \times 10^9$; (c) 62,7%

8.38 $8{,}61 \times 10^6$; $2{,}16 \times 10^6$; 10^6; $5{,}45 \times 10^6$

8.39 14 844; 3995; 5799

8.42 entrada: 600,6; salida: 466,0; pérdidas: 37,3; destruida: 97,27

9.1 721,12; 51,5%; 949,2; 2231,3

9.2 805,22; 57,5%; 1060; 2656

9.3 0,672; 0,34; 50,6; 9,71; –0,18

9.4 0,53; 0,30; 56,5; 8,54; –0,11

9.6 0,322; 0,412; 56,1; 165

9.10 21,38; 2,16; 59,1; 913

9.11 20,46; 2,06; 64,7; 803,9

9.14 Para 1,5: 1301,5; 189,2; 297,5; 59,4

9.15 Para 15: 457,6; 342,4; 57,2; 1,54

9.19 (a) 204,8; 130,4; (b) 204,7; (c) 130,5; (d) 61,1%

9.21 Para relación de compresión = 6: 37,7%; 0,345; 2218,6

9.25 Para relación de compresión = 8 y $\eta_t = \eta_c$ = 80%: 24,1%; 0,582; 1271,9; 186,6 y 255,1

9.27 Para relación de compresión = 8 y $\eta_t = \eta_c$ = 80%: 36,4%; 0,582; 1271,9; 65,6

9.30 (a) 365,68; 370,92; (b) 365,7; (c) % de incremento = 15,2

9.33 49,68; con una única etapa: 60,11

9.36 1,46 m^3/s; 30,98%; 0,411

9.38 (b) 1009

9.40 766,5; 1348

9.42 23,93; 3,04; 20,24; 49,4

9.44 3635; 78,6; 0,214

9.46 37,95 (dirección opuesta a la del flujo)

9.48 3209 (dirección opuesta a la del flujo)

9.49 1118; 1382; 1059

9.51 (a) 541; (b) 359,8; (c) 122,0

9.52 (a) 2,945; (b) 2,8; (c) 270

9.53 1,28; 0,578

9.54 436,4

9.56 438,6; 561,6; 0,626
9.59 0,4047; 0,5943
9.60 1,81; 2,87; 461; $5{,}94 \times 10^{-3}$
10.1 25,8; 3,85; 151,94; 6,92
10.3 2,21; 3,62; 5,75
10.5 5,12; 5,23; 3,59
10.9 3,73; 3,4; 3,21; 0,71; 0,58
10.11 3,29; 3,56
10.14 (a) 6,61; 6,86; (b) 2,61
10.16 4,46; 5,33; 2,94
10.18 (a) 5,17; (b) 22,58; 6,42; (c) 4,37; (d) 63,5
10.21 1,87; 1,69
10.22 16,0; 43,86; 2,74; 6,75
10.25 204,3; 24,1; 35,76; 1,484
10.26 213,4; 50,81; 26,65; 0,524
11.1 50 atm; 57,76 atm; 49,94 atm
11.2 125,29; 103,76; 101,34; 101,48; 100
11.3 0,00994; 0,0101; 0,00999; 0,01032;
11.4 10,37 Mpa
11.5 1,69; 1,66; 1,66
11.7 545,6

11.10 (b) $= \dfrac{v_R'}{v_R' - 1/8} - \dfrac{27/64}{v_R' T_R^2}$

11.14 R13 con 71,89 kg

11.15 $p = \dfrac{RT}{v - b} + \text{constante}$

11.20 (a) > 0; ((b) = 0; (c) < 0
11.22 $p = RT/v$, $s = R \ln (v/v') + c \ln (T/T')$
11.26 271,3 K; 269,5 K
11.30 272,6 K; 300 K
11.34 1299 bar
11.39 no
11.43 $h_2 - h_1 = 2305$ kJ/kmol
11.47 $c_p = c_v + R$
11.51 (a) 46,2 kJ/kg; (b) 0,026 kJ/kg·K
11.54 221,7; 149; 167
11.57 42,1 bar
11.60 95,1 atm; –1,96
11.64 1,03 m^3; 1,06 m^3
12.2 (a) N_2: 0,6203, CO_2: 0,2785, O_2: 0,1012, (b) N_2: 0,7, CO_2: 0,2, O_2: 0,1, (c) 23,01
12.4 a) C_3H_8: 0,5365, C_2H_6: 0,3659, CH_4: 0,0976, (b) C_3H_8, C_2H_6: 0,4, CH_4: 0,2, (c) 26,71
12.8 –1229,02 kJ; 0,5024 kJ/K
12.10 –3014; –8,485
12.15 4493;4955
12.18 440,2; 6,295; 0,175
12.19 387; 3,628; –2510,3; 3010,3
12.20 127,5°C; 5,7131 kJ/kmol·K
12.22 507; 2,094
12.24 no válido
12.26 no
12.27 1,67; 1,11
12.29 45°C
12.32 0,49; $2{,}88 \times 10^4$
12.33 –822,5 kJ/kg (mezcla en la entrada)
12.34 2,24; 228,1
12.37 3,7%; 30,3; 0,022
12.38 7,08; 3,3 ×106
12.40 (a) 68%; 0,0182; 76,3; (b) 0,0168; 71,5; 24; (c) 30; 20; 15
12.42 No hay condensación; 95%
12.43 20; 68%
12.44 0,00717; –38,31; –38,15
12.45 9,6°C; 48,63; 0,515; 804,1
12.46 –1,724; 0,05375; 3,22
12.48 15,1°C; 86,9%
12.49 0,231; 38,2%; 49,44
12.52 89%; 19°C
12.53 20°C; 76,1%
12.55 81,8%; 0,048 kW
12.56 47,31 kJ/min
12.58 82,65; 28°C
13.4 (b) 8,25; 12,05
13.5 1,182
13.8 (b) 0,029
13.11 0,038
13.12 55°C
13.14 204,6%
13.15 (b) 9,19; (c) 15%; 10%; 75%
13.16 (c) CO_2: 5,54%, CO: 11,09%, N_2: 83,37%
13.17 80,86
13.20 17.87
13.23 (a) 1,19; rica; (b) 0,93; pobre
13.27 27,838
13.29 $-3{,}09 \times 10^5$
13.30 –1 299 202; 1,68
13.34 –45 720; –49 500
13.37 5 470 720; 285 830; 726 370; 2 877 080
13.42 458%; 202%
13.45 165,3
13.46 188,87; 263,97
13.49 (a) –257,23
13.51 47,44; –9,73
13.52 $8{,}18 \times 10^5$
13.56 (b) 34 212; 116 554; 51 756
13.60 (a) 544,5; (b) modelo I: 546,7; modelo II:594,1
13.62 –864; 1646; 1,9
13.64 275 364; 226 105; 49 259 y 82,1%
13.66 (b) 203,1; (c) 15 724; (d) 6,25%; 62,23%; 22,28%; 6,84%; 0,52%; 1,96%
13.67 (a) 22 081
13.69 0; 0,31; 1,97
14.3 5,018
14.4 (a) –2,224; (b) 2,224; (c) –4,448
14.7 (b) 5,018
14.9 0,892; 0,664
14.13 (a) aumenta; (b) no cambia
14.16 CO_2: 5,528, CO: 0,472, O_2: 0,736, N_2: 3,76
14.18 CO_2: 45,54%, CO: 21,43%, O_2: 33,04%
14.24 CO_2: 2, H_2O: 1,428, NO: 0,1134, O_2: 0,9433, N_2: 13,1033
14.29 –593 269
14.32 (a) 322 386; 31 816
14.33 108%
14.34 4,04
14.36 4,89
14.39 278 100
14.41 0,84
14.46 0,015
14.47 CO_2: 0,28808, H_2O: 0,71105, CO: 0,71192, O_2: 0,000435, N_2: 0,28895
14.56 3; 4; 5

Índice alfabético

Actividad, 619, 782
Acumulador hidráulico, 627
Agua
  propiedades de gas ideal del, 848, 851
  tablas de vapor, 94, 103, 242, 810-819
Agua de alimentación, 377
  calentador abierto del, 148, 396-401, 401-402
  calentador del, 148, 396-402
Aire:
  aire húmedo, 653
  mezcla adiabática de dos corrientes, 684
  aire seco, 631
  composición aproximada, 632
  atmosférico, 631
  exceso, 704
  para la combustión, 703-706
  porcentaje del teórico, 705
  propiedades de gas ideal del, 846
  saturado, 654
  teórico (estequiométrico), 705
Amagat, modelo de 636
Ambiente, como referencia para la exergía, 311-312, 738-739, 742-743, 760, 761, 854
  Véase también Entorno
Amoniaco, propiedades del, 94, 103, 550, 829-833, 528
Análisis (tecnología) pinch, 372
Análisis aire-estándar
  para motores de combustión interna, 429-430
  para turbinas de gas, 444-445
Análisis aire-estándar frío, 430
Análisis de transitorios, 180-190
Análisis en base seca, 707
Análisis exergético, de sistemas reactivos, 738-754
Análisis gravimétrico, 630
Análisis molar, 630
Análisis volumétrico, 636
Analizador Orsat, 707
Analizador por infrarrojos, 707
Aviación, motores para 472-477
Balance de coste por unidad de tiempo, 356
Balance de energía:
  para sistemas cerrados, 60-64, 719
  para sistemas psicrométricos, 662
  para sistemas reactivos, 713, 719
  para volúmenes de control, 152-157, 662, 714
Balance de entropía
  para sistemas cerrados, 253-256, 733
  para sistemas reactivos, 730, 733
  para volúmenes de control, 266-267, 730
Balance de exergía
  de una planta de potencia, 417
  para sistemas cerrados, 322-330
  para volúmenes de control, 334-334
Balance de masa, 143-152, 702
Base seca, análisis en, 707
Beattie-Bridgeman, ecuación de estado de, 558, 622
Benedict-Webb-Rubin, ecuaciones de estado, 558-559, 852
  ecuaciones de estado, tabla de constantes, 852
Bernouilli, ecuación de, 294
Berthelot, ecuación de estado de, 622
Bomba, 165, 177, 230, 374, 376, 378
  irreversibilidades y pérdidas, 385
  rendimiento isoentrópico, 285
Bomba de calor, 73-74, 75-76, 534-536
  aire-aire, 536
  ciclo de Carnot, 230, 251, 534
  por compresión de vapor, 535
Bomba isoentrópica, rendimiento, 285
Brayton. Véase ciclo Brayton
Bromuro de litio, ciclo de absorción, 534
Caldera, 177, 229, 356, 374, 377
Calefacción de distrito, 409
Calentador abierto del agua de alimentación, 148, 396-401, 401-402
Calentador del agua de alimentación, 148, 396-402
Calentamiento global, 763
Calor:
  coeficiente de transferencia de 59, 82
  convenio de signos, 56, 73
  de desecho, 177
  definición, 18, 56
  energía transferida por, 35, 56-60, 152-154, 159
  modos de transferencia, 57-59
  que acompaña a la transferencia de entropía, 249, 253, 266
  recuperación, 342, 353-355
  transferencia de energía por, 56
  transferencia de entropía que acompaña al flujo de, 253, 254
  transferencia de exergía que acompaña al, 322-327, 334
Calor específico, 637
  construcción de tablas, 587
  de gases ideales, 122-125, 844, 845
  de sólidos y líquidos, 112, 843
  extrapolado a presión cero, 587, 587
  presión cero, 109, 123, 125
  presión constante $(\delta h/\delta T)_p$, 109
  relación entre calores específicos 109, 123, 582
  relaciones, 124, 581
  volumen constante $(\delta u/\delta T)_v$, 109
Calorímetro de estrangulación, 175
Cámara flash, 530
Cambio de fase, 91-92
Cantidad estequiométrica de aire, 705
Capacidad calorífica. Véase Calor específico
Capacidad de refrigeración, 519
Capital, costes de, 354-355
Carnahan-Starling-DeSantis, ecuaciones de estado, 623
Carnot
  corolarios de 215-219
  rendimiento de, 222
  rendimiento térmico, 222
  Véase también ciclo de Carnot
Caudal, 148
Celsius, escala (centígrada) de temperatura, 22
Célula de combustible, 736, 760
Central nuclear, 83, 374
Choque normal (toberas), 495
  flujo a través de, 495-497
  tabla de funciones, 499
Ciclo, termodinámico, 4, 6
Ciclo aire-estándar
  ciclo Brayton, 445-456
  ciclo Diesel, 436-440
  ciclo dual, 440-443
  ciclo Otto, 430-435
Ciclo binario, 408, 423, 424
Ciclo Brayton, 445-456, 537
  ciclo aire-estándar, 445-456
  refrigeración, 537
Ciclo Carnot
  comparación con el ciclo Rankine, 384
  para bomba de calor, 230, 251, 534
  potencia, 227-230, 250, 384, 484
  refrigeración, 230, 251, 515-517
Ciclo combinado, 529
Ciclo de bomba de calor, coeficiente de operación: 76, 534
Ciclo de planta de potencia, 177
  balance exergético, 410
Ciclo de potencia combinado, 477
Ciclo de potencia de vapor, 229, 373
Ciclo de refrigeración, coeficiente de operación: 75, 520
Ciclo de refrigeración por absorción, 531
Ciclo Diesel, 436-440
  ciclo aire-estándar, 436-440
Ciclo dual, 440-443
Ciclo Ericsson, 227, 484
  regeneración, 484
Ciclo ideal con recalentamiento, 392
Ciclo ideal de compresión de vapor, 521
Ciclo Kalina, ciclo cerrado, 513
Ciclo Otto, 430-435
  ciclo aire-estándar, 430-435
  rendimiento, 437
Ciclo Rankine, 375-389
  comparación con el ciclo Carnot, 384
  efecto de la presión de la caldera, 382
  efecto de la presión del condensador, 382
  ideal, 378
Ciclo Stirling, 227, 484, 514
  regeneración, 484
Ciclo supercrítico, 391
Ciclo superior, 408, 478
Ciclo Vuilleumier, 550
Ciclón, 369
Ciclos, convenio de signos para 73
Ciclos de potencia, 74
Clapeyron, ecuación de, 570, 794
Clausius
  desigualdad de, 237-239
  formulación del segundo principio, 205

Clausius (*continuación*)
formulación del segundo principio, equivalencia con el enunciado de Kelvin-Planck, 206
enunciado de la segunda ley de la Termodinámica, 206
Clausius-Clapeyron, ecuación de, 571, 794
Clorofluorocarbonos, 527
Coeficiente de dilatación isóbara, 580
Coeficiente de fugacidad, gráfica generalizada del, 614, 860
Coeficiente de Joule-Thomson, 585
Coeficiente de operación:
ciclo de bomba de calor, 76, 534
ciclo de refrigeración, 75, 520
máximo para dos focos, 223, 517, 534
Coeficiente de transferencia de calor, 59, 82
tabla de valores típicos, 59
Coeficiente estequiométrico, conservación de la masa para, 702
Cogeneración, 352, 355, 408, 423-424, 424-425, 425
racional, 371, 513
Cohetes, 477
Colectores solares planos, 425
Corolarios de Carnot, 215-219
Combustibles, 702
consumo específico, 377
costes de, 354
de hidrocarburos, 702
Combustión, 701
aire para la, 703-706
completa, 702
incompleta, 702
productos de, 707
relación de, 437
Combustión interna, motores de, 427-443
Compresibilidad
factor de, 114, 602, 613-614
gráfica de 551, 856
gráfica del factor generalizado de, 114
isoentrópica, 580
isoterma, 580
Compresión, relación de, 428
Compresión con refrigeración intermedia, 463, 469, 530
Compresión de vapor
ciclo ideal, 521
refrigeración, 518-527
Compresión húmeda, 518
Compresión multietapa con refrigeración intermedia, 463, 469, 530
Compresión seca, 518
Compresor, 165, 444, 516
rendimiento isoentrópico, 285
Compresor isoentrópico, rendimiento, 285
Compuestos clorofluorocarbonados, 142
Condensador, 171, 177, 229, 273, 374, 376, 382, 516
Conducción, transferencia de energía por, 57
Conductividad térmica, 58, 843
Conservación de la energía, 25, 35, 39, 55, 152, 711
Conservación de la masa, 25, 143, 702
Constante de equilibrio
para disoluciones ideales, 782
para mezclas de gases ideales, 773-782
tabla de log 10 K, 855
Constante universal de los gases, 113
Constantes críticas:
pseudocríticas, 601
tabla de, 809
Construcción y operación, costes de, 356
Consumo específico de combustible, 377
Contaminación térmica, 374, 425
Continuo, hipótesis del 13
Contrapresión, efecto sobre el flujo másico, 493-495
Convección, energía transferida por, 59
Convenio de signos
para ciclos, 73
para el calor, 56, 73
para el trabajo, 40
Conversión de la energía térmica oceánica (CETO), 425
Costes:
anualizado, 34, 354-355
balance por unidad de tiempo, 356
comentarios generales, 1, 25, 354
de capital, 354-355
de combustible, 354
de construcción y operación, 356
de operación, 236, 371
por unidad de exergía, 356
total, 354-355
unidad, 236
Criogénica, refrigeración, 550
Cromatógrafo de gases, 707
Cuasiequilibrio (cuasiestático), proceso, 9, 44, 51, 86, 212
Curva de Fanno, 496
Curva de Rayleigh, 496
Dalton, modelo de 616, 634-635
Datos *p-v-T*, construcción de tablas, 587
Demanda, pico de, 425
Demanda base, segundo principio, 371
Densidad, 13
Desalinizadora flash, 425
Desgasificación, 403
Deshumidificación, 675, 697-698
por desecación, 698
Desigualdad de Clausius, 237-239
Desorden, 266
Detector de ionización de llama, 707
Detector de termorresistencia, 20
Diagrama de fases, 89, 91, 142, 800
Diagrama de Mollier, 243
para el agua, 863, 864
Diagrama entalpía-entropía, 244, 528
Diagrama presión-temperatura (diagrama de fase), 89, 93
Diagrama presión-volumen, 87-90
Diagrama psicrométrico, 671
Diagrama temperatura-entropía, 244
Diagrama temperatura-entropía, para el agua, 861, 862
Diagrama temperatura-volumen específico, 90
Dieterici, ecuaciones de estado, 623
Diferencial exacta, 40, 41, 559
pruebas de exactitud, 559-560
Diferencial inexacta, 41, 56
Difusor, 490, 497
convergente, 492-494
convergente-divergente, 492-496
subsónico, 492
supersónico, 492
Diseño, 1, 353-355
Diseño, restricciones del, 24
Disociación, 728, 784, 789
Disolución, 605
Disolución ideal, 617, 636, 782
constante de equilibrio para 782
fugacidad en una, 617
mezclas, 617, 636, 782
potencial químico para 618
Disponibilidad. Véase Exergía
Dosado relativo, 705
Economía e ingeniería, 24, 34, 307, 354
Ecuación de Bernouilli, 294
Ecuación de Clapeyron, 570, 794
Ecuación de Clausius-Clapeyron, 571, 794
Ecuación de Gibbs-Duhem, 610
Ecuación de Planck, 221
Ecuación de van't Hoff, 787, 807
Ecuación del momento para volúmenes de control, 486-487
Ecuación *T dS*, 245
Ecuaciones de estado, 551
Beattie-Bridgeman, 558, 622
Benedict-Webb-Rubin, 558-559, 852
tabla de constantes, 852
Berthelot, 622
Carnahan-Starling-DeSantis, 623
Dieterici, 623
gas ideal, 120
Peng-Robinson, 623
Redlich-Kwong, 555, 852
tabla de constantes, 852
van der Waals, 553
tabla de constantes, 852
virial, 118-119
Ecuaciones del virial, 118-119 , 552
Ecuaciones fundamentales. Véase Funciones termodinámicas fundamentales
Ecuaciones *T dS*, 563, 610-611
Efectividad: de una turbina, 350
Efecto dinámico, 473
Efecto piezoeléctrico, 17
Eficiencia del segundo principio, 346, 751
intercambiadores de calor, 351
sistemas reactivos, 751
turbinas, compresores y bombas, 350
Eficiencia exergética, 346, 352, 751
Electricidad, pico de demanda, 425
Empuje, 473
Encendido por chispa, 427
Encendido por compresión, 427
Energía:
conservación de la, 25, 35, 39, 55, 152, 711
de un sistema, 52
transferencia, 35, 37, 39, 39-52, 56, 152-157, 159
transferencia por conducción, 57
Véase Balance de energía
Energía cinética, 35, 54

Energía interna, 53, 573
aproximación utilizando datos de líquido saturado, 110
cálculo de las variaciones, 569
cambio de fase, 569
comentarios generales, 53-54
de disoluciones ideales, 618
de gases ideales, 120, 126, 574
de mezclas de aire húmedo, 656
de mezclas de gases ideales, 637
de sustancias incompresibles, 112
variación en el proceso de mezcla, 609
Energía potencial, 37, 54
Energía solar, 82, 425, 532
Energía térmica, almacenamiento por cambio de fase, 425
Energía térmica oceánica, conversión (CETO), 425
Enfriamiento, ley de Newton, 59
Enfriamiento evaporativo, 681
Entalpía: 573
aproximación utilizando datos de líquido saturado, 110
cálculo de las variaciones, 569
cambio de fase, 569
de aire húmedo, 656
de combustión, 722
de disoluciones ideales, 618
de formación, 712-715, 853
de mezclas de gases ideales, 637
de reacción, 788
de remanso, 490
de sustancias incompresibles, 112
de un gas ideal, 120, 126
definición, 101
discrepancia, 592-591
gas ideal, 120, 126
gráfica de la discrepancia generalizada, 591-592, 858
variación en el proceso de mezcla, 609
Entalpía-entropía, diagrama, 244, 528
Entorno, 3, 311
Véase también Ambiente
Entropía: 647-653
absoluta, 241, 729
cálculo de las variaciones, 569
cambio de fase, 569
comentarios generales, 241
de gases ideales, 246-248
de mezclas de aire-vapor de agua, 656
de mezclas de gases ideales, 638
de sistemas reactivos, 729
de sustancias incompresibles, 248
definición, 240
discrepancia, 596
ecuación de Boltzmann, 266
estimación mediante datos de líquido saturado, 242
gas ideal, 246-248
generación de, 254-255, 266
gráfica de la discrepancia generalizada, 596, 859
principio del incremento de, 262-265, 324
producción, 239, 647
regiones de una sola fase, 573
transferencia, 249, 254, 266
Entropía (*continuación*)
variación en el proceso de mezcla, 609
y desorden, 266
Véase también Balance de entropía
Equilibrio:
comprobación, 8
criterios para el, 8, 765-767
definición, 8
estado de, 8
mecánico, 8, 765
multicomponente, multifase, 795
temperatura de llama, 783
termodinámico, 8, 765
Equilibrio de fases, 8, 794-801
Equilibrio de reacción, 770-793, 791
ecuación de, 770-793, 791
Equilibrio químico, 8, 770-793
reacciones simultáneas, 790-793
Equilibrio térmico, 8, 18, 765
Equilibrio Véase también Constante de equilibrio
Ericsson Véase también ciclo Ericsson
Escala absoluta de temperatura, 22, 23, 219
Escala Celsius (centígrada) de temperatura, 22
Escala Farenheit de temperatura, 22
Escala internacional de temperatura, 220
Escala Kelvin de temperatura, 22, 219, 233
Escala Rankine de temperatura, 22
Esfuerzo
cortante, 15
normal, 15, 48
Estado:
crítico, 89, 142, 553
de equilibrio, 8
de referencia, 102-103, 126, 241, 618, 656, 672
de remanso, 490
definición, 6
estacionario, 6, 148, 157-179, 267, 335
estándar, 711, 729
muerto, 312
principio de, 85-86, 800
triple, 23, 87, 89, 93, 220
Estados correspondientes, principio de los, 114-115, 601
Estados de inversión, 586
Estatorreactor, 477
Evaporador, 170
Exceso de aire, 705
Exergía (disponibilidad)
ambiente de referencia para la, 311-312, 739, 742-743, 760, 760, 761, 854
análisis; comentarios generales, 309, 324
cálculo de, 312, 739-745, 747-748
costes, 355-358, 348
costes por unidad de, 356
de flujo, 330-336, 748
definición, 310
destrucción, 309, 315, 321, 335
química, 738, 763
química estándar, 743-745, 854
termomecánica, 316, 738, 748
transferencia, 309, 322-327, 334-335
véase también Balance de exergía
Expansividad isóbara de volumen, 580
Experimento del rehielo, 627
Experimentos de Joule, 53, 82
Factor de compresibilidad, 114, 602, 613-614
Fanno, curva de, 496
Farenheit, escala de temperatura, 22
Fase, 7, 88, 89-91, 142, 799
Fases de Gibbs, regla de las, 799, 800, 805
Fluido de trabajo, 142, 407, 528
Flujo compresible, 485-490
Flujo de calor, 57, 156, 267
Flujo estrangulado
tobera convergente, 494
tobera convergente-divergente, 495
Flujo isoentrópico, funciones, 497
Flujo másico, 144-145
efecto de la contrapresión, 493-495
Flujo unidimensional, 147, 486, 490-505
Flujo volumétrico, 148
Foco térmico, 204-206
Formulación de Clausius del segundo principio, 205
equivalencia con el enunciado de Kelvin-Planck, 206
Formulación de Kelvin-Planck del segundo principio, 205
equivalencia con el enunciado de Clausius, 206
expresión analítica de la, 205-207
Fourier, ley de 58
Fracción molar, 600, 630
Fración másica, 630
Frontera, 3
Fugacidad, 612-617
cálculo de una mezcla, 616
de un componente de la mezcla, 615
en una disolución ideal, 617
gráfica generalizada del coeficiente de, 614, 860
sistemas multicomponentes, 614
Función de Gibbs, 766
de formación, 735, 853
definición, 563
molar parcial, 609
para mezclas de gases ideales, 735, 769
Función de Helmholtz
definición, 563
uso en el desarrollo de tablas, 589-591
Funciones para un flujo compresible, tabla de, 499
Funciones termodinámicas fundamentales, 568, 610
uso en el desarrollo de tablas, 589
Fusión, 92
g_c (constante), 13
Garganta, 492
Gas ideal
calor específico, 122-125, 844, 845
constante de equilibrio para mezclas de 773-782
ecuaciones de estado, 120
energía interna, 120, 126, 574
entalpía, 120, 126
entropía, 246-248
mezclas, 629-653
modelo, definición de, 120
potencial químico para mezclas de, 618, 769
propiedades de gas ideal del, 846-851

Gas ideal (*continuación*)
propiedades del aire como, 846
relaciones de calor específico, 122-125, 844, 845
tablas de propiedades, 126, 247
uso de las tablas, 641
Gas natural, 626-627, 703
Gas perfecto. Véase Gas ideal, 0
Gases, constante universal de los, 113
Gasificador de carbón, 761
Generador de vapor, 390
Generador de vapor de recuperación de calor, 342, 353-354
Generador magnetohidrodinámico, 513
Gibbs
función de, 563, 766
Véase también Función de Gibbs
regla de las fases de, 799, 800, 805
Gibbs-Duhem, ecuación de, 610
Gráfica, 863
Gráfica de compresibilidad, 551, 856
Gráfica de la discrepancia de entalpía, generalizada, 591-592, 858
Gráfica de la discrepancia de entropía, generalizada, 596, 859
Gráfica del coeficiente de fugacidad, generalizada, 614, 860
Gráfica del factor generalizado de compresibilidad, 114
Gráficas generalizadas
compresibilidad, 856
discrepancia de entalpía, 858
discrepancia de entropía, 859
fugacidad, 860
Helmholtz, Función de, 563 Véase también Función de Helmholtz
Higrómetro, 655
Hipersónico, 489
Hipótesis del continuo, 13
Humedad específica, 654-655
Humedad relativa, 655
Humidificación, 679
Incremento de entropía, principio del, 262-265, 324
Intercambiador de calor, 82, 170
Interpolación, 32, 95
Interpolación lineal, 32, 95
Interpretación como área:
de $\int p\,dV$, 45-48
de $\int v\,dp$, 293
de JydS, 250, 292
Inyección de vapor, turbinas de gas, 513
Ionización, 788
Ionización de llama, detector de, 707
Irreversibilidad externa, 208, 307, 311, 386
Irreversibilidad interna, 208, 212, 239, 307, 311, 386
Irreversibilidades, 207-208
Joule, experimentos de, 53, 82
Joule-Thomson, coeficiente de 585
Kay, regla de, 601
Kelvin, escala de temperatura, 22, 219, 233
Kelvin-Planck
formulación del segundo principio, 205
equivalencia con el enunciado de Clausius, 206
Kelvin-Planck (*continuación*)
expresión analítica de la, 205-207
enunciado del segundo principio de la Termodinámica, 206
Lewis-Randall, regla de, 617
Ley de Fourier, 58
Ley de Newton del enfriamiento, 59
Ley de Stefan-Boltzmann, 58
Líquido saturado, 89
Líquidos
comprimido (subenfriado), 91, 110-111
modelo incompresible para, 110-112, 249
saturados, 89
Llama, detector de ionización de, 707
Lluvia ácida, 762
Mach, número de, 489
Magnitudes, 9, 12-13
Manómetro, 16, 32
Manómetro inclinado, 32
Masa, 7, 9-11
conservación de la, 25, 143, 702
Masa molecular, 14
de mezclas (aparente o promedio), 631
tabla de valores, 809
Masa molecular aparente (o promedio), 631
Masa Véase también Balance de masa
Masas atómicas y moleculares, tabla de, 809
Maxwell, relaciones de, 565, 611
Media logarítmica de la diferencia de temperaturas, 82
Método de la intersección, 607
Metodología para resolver problemas, 25-28, 378
Mezclas:
a composición constante, procesos, 639
análisis de sistemas que contienen, 639
cálculo de la fugacidad, 616
disolución ideal, 617, 636, 782
fugacidad de un componente de la, 615
gas ideal, 629-653
gas ideal, potenciales químicos de, 618, 769
relaciones p-v-T para, 600-605
Mezclas aire-vapor de agua, 653-689
Mezclas de gases ideales, potencial químico para, 618, 769
Modelo de Amagat, 636
Modelo de Dalton, 616, 634-635
Modelo ingenieril, 25
Módulo de Young, 80
Mol, 14
Mollier
diagrama de, 243
diagrama para el agua, 863, 864
Motores:
adiabático, 513
de combustión interna, 427-443
de combustión interna, análisis aire estándar, 429-430
de combustión interna, nomenclatura, 427-430
de propulsión, 472
para aviación, 472-477
Stirling, 485, 514
Movimiento, segunda ley de Newton del, 10, 13, 25, 36, 486
para volúmenes de control, 486
Newton
ley del enfriamiento, 59
segunda ley del movimiento de, 10, 13, 25, 36, 486
para volúmenes de control, 486
Nitinol, 425
Número de Mach, 489
Océano, planta de potencia, 306, 420
Onda de presión, modelo, 487
Ondas sonoras, 489
Optimización, 24, 354-355
Ordenador, refrigeración de los componentes de un, 173
Orsat, analizador, 707
Óxido nítrico
Pared adiabática, 18
Peng-Robinson, ecuaciones de estado, 623
Perspectiva macroscópica, 5, 34
Perspectiva microscópica, 5, 34, 54, 263
Pico de demanda, 425
Piezoeléctrico, efecto . 17
Pirómetro, 20
Planck, ecuación de, 221
Planta de potencia, ciclo de 177
Planta de potencia de vapor supercrítica, 391
Planta eléctrica, demanda base, 370
Plantas de potencia de vapor, recalentamiento en 389-390
Plantas de potencia de vapor, regeneración, en 396
Poder calorífico, 723, 745
Postcombustión, 473
Potencia, 41, 49
Potencial químico, 609, 766
como tendencia de escape, 797
para disoluciones ideales, 618
para mezclas de gases ideales, 618, 769
para sustancias puras, 769
Presión:
absoluta, 15
atmosférica, estándar, 15
crítica, 89, 809
crítica en toberas, 494
de remanso, 490
de saturación, 89
de vacío, 15
definición, 14
manométrica, 15
media efectiva, 429
parcial, 616, 635
reducida, 114
relativa, 278
sensores, 17-18
Presiones aditivas, regla de las, 601, 616, 635-636
Presión-temperatura, diagrama de fase, 89, 93
Presión-volumen, diagrama 87-90
Primer principio de la Termodinámica, 52-53, 85
Principio cero de la Termodinámica, 19
Principio de estado, 85-86, 800
Principio de los estados correspondientes, 114-115, 601
Principio del incremento de entropía, 262-265, 324

Problemas, metodología de resolución, 25-28, 378
Proceso
adiabático, 18, 52
de cuasiequilibrio (cuasiestático), 9, 44, 51, 86, 212
de estrangulación, 175, 585
definición, 6
irreversible, 207
isoentrópico, 249, 276
relaciones de gas ideal para, 277-283
isotermo, 18
politrópico, 46, 133, 279, 294, 294
de un gas ideal, 133, 279, 294
reversible, 207, 211-212
reversible internamente, 212, 240, 249, 292
Propano, propiedades del, 94, 103, 142, 528, 834-839
Propiedad
crítica, 89, 809
definición, 6
extensiva, 6
ilustración, 7
independiente, 85, 799
intensiva, 6-7
molar parcial, 606-612
reducida, 114
relaciones a partir de diferenciales exactas, 565-566
termodinámica, construcción de tablas, 586-591
Protocolos de Montreal, 142
Psicrómetro, 669
Punto crítico, 89, 142, 553
Punto de hielo, 20, 23
Punto de rocío, 657, 707
Punto de vapor, 23
Punto triple, 20, 87, 88, 93, 220
Radiación térmica, energía transferida por, 58
Rankine, escala de temperatura, 22
Rayleigh, curva de, 496
Reacción endotérmica, 713
Reacción exotérmica, 712
Reacción gas-agua, 802
Reacciones simultáneas, equilibrio químico, 790-793
Recalentamiento
en plantas de potencia de vapor, 389-390
en turbinas de gas, 461, 469
Recuperador de calor por generación de vapor, 177
Redlich-Kwong
ecuaciones de estado, 555, 852
tabla de constantes, 852
Refrigeración, 75, 515
capacidad de, 519
ciclo Brayton, 537
ciclo de Carnot, 230, 251, 515-517
ciclos en cascada, 529
compresión multietapa con refrigeración intermedia, 530
de componentes de un ordenador, 173
por absorsión, 531
por compresión de vapor, 518-527
en cascada, 529-530
por eyección de vapor, 546
Refrigeración (*continuación*)
por gas, regeneración en, 542
refrigerantes, 528
sistemas con gas, 536-543
tonelada de, 519
Refrigeración criogénica, 550
Refrigeración intermedia, compresión con, 463, 469, 530
Refrigerador, 464
Refrigerante natural, 142
Refrigerante 12, VI, 527
Refrigerante 134a, propiedades del, 94, 103, 142, 242, 528, 825-828
Refrigerante 22, propiedades del, 94, 103, 528, 820-825
Regeneración:
ciclo Ericsson, 484
ciclo Stirling, 484
en plantas de potencia de vapor, 396
en refrigeración por gas, 542
en turbinas de gas, 456-460
Regenerador, 456-460
eficiencia, 457
Regla de Kay, 601
Regla de las fases de Gibbs, 799, 800, 805
Regla de Lewis-Randall, 617
Rehielo, experimento del, 627
Relación aire-combustible, 703
Relación de combustión, 437
Relación de compresión, 428
Relación de trabajos, 377, 446
Relación entre calores específicos, 109, 123, 582
Relaciones de Maxwell, 565, 611
Rendimiento:
bomba isoentrópica, 285
ciclo Otto, 437
compresor isoentrópico, 285
de Carnot, 222
de una tobera isoentrópica, 283, 285
Rendimiento isoentrópico
bomba, 285
compresor, 285
tobera, 285
turbina, 283
Rendimiento térmico, 74, 377
rendimiento Carnot, 222
Rendimiento termodinámico, véase Eficiencia exergética
Reservorio (foco) térmico, 204-206
Resolución de problemas, 25-28, 378
Restricciones del diseño, 24
Segunda ley de la Termodinámica
enunciado de Clausius de la, 206
enunciado de Kelvin-Planck de la, 206
observaciones generales, 201-204
Segunda ley del movimiento de Newton, 10, 13, 25, 36, 486
para volúmenes de control, 486
Sensores de presión, 17-18
Sistema:
definición, 3
frontera, 3
Sistema abierto (volumen de control), 4
Sistema aislado, 3, 262, 324
Sistema cerrado, 3
balance de energía para un, 60-64, 719
balance de entropía para un, 253-256, 733
balance de exergía para un, 322-324
definición, 3
Sistema simple, 86, 142
Sistema simple compresible, 86, 551
Sistemas multicomponentes, 605-619
fugacidad, 614
Sistemas reactivos:
análisis exergético de, 738-754
balance de energía para, 713, 719
balance de entropía para, 730, 733
conservación de la masa para, 702
eficiencia exergética de, 751
Sobrecalentamiento, 378, 390
Sónica, velocidad, 487-489
Sonido velocidad del, 487-489, 580-581
Stefan-Boltzmann, ley de 58
Stirling, Véase ciclo Stirling
Sublimación, 88, 92
Subsónico, 489
Superficie de control, 4
Superficie presión-volumen-temperatura, 87, 88
Supersónico, 489
Sustancia incompresible, 110-112, 249
Sustancia pura, 7, 86
Sustancia pura simple y compresible, 244-245
Sustancia simple compresible, 85-86, 244-245, 551
Sustancia termométrica, 19
Sustancias puras, potencial químico para, 769
Tablas de propiedades termodinámicas, construcción, 586-591
Tablas de vapor, 94, 102, 242, 810-819
Tablas termodinámicas, Apéndice
Temperatura:
absoluta, 22, 23, 219
adiabática de llama, 725, 784
crítica, 89, 809
cualidad de, 18
de bulbo húmedo, 669
de bulbo seco, 669
de llama
adiabática, 725, 784
equilibrio, 783, 784
de remanso, 490
de rocío, 707
de saturación, 89
de saturación adiabática, 667-670
escala de gas de, 21
escala Kelvin de, 22, 219, 233
escala termodinámica de, 22, 219-220
escalas de, 20-24
punto de rocío, 657
punto triple, 20, 87, 89, 93, 220
reducida, 114
sensores, 19-20, 34
Temperatura-entropía, diagrama, 244
diagrama para el agua, 861, 862
Temperatura-volumen específico, diagrama, 90
Tensión superficial, 49
Teoría cinética, 142
Tercer principio de la Termodinámica, 729
Termistor, 20, 34

Termodinámica:
comentarios generales, 1
estadística, 5, 34, 265
primer principio de la, 52-53
principio cero de la, 19
segundo principio de la, 204-207
enunciado de Clausius, 206
enunciado de Kelvin-Planck, 206
observaciones generales, 201-204
tercer principio de la, 729
Termoeconomía, 307, 353, 368, 372, 513-514
Termométrica, sustancia, 19
Termómetro, 19
Termómetro de gas, volumen constante, 19
Termorresistencia, detector de, 20
Título, definición, 92
Tobera: 160, 490-505
convergente, 493
convergente-divergente, 494
isoentrópica, rendimiento de una, 285
garganta, 492
presión crítica, 494
rendimiento isoentrópico, 285
subsónica, 492
supersónica, 492
Tonelada de refrigeración, 519
Torre de refrigeración, 374, 687, 698-699
Trabajo
alargamiento de una barra, 48
convenio de signos, 40
convenio de signos para el, 40
de expansión o compresión, 42
de flujo, 155, 331-334
debido a la extensión compresión de un muelle , 53
una película de líquido, una barra, 49
debido a polarización o magnetización, 50
definición termodinámica del, 40
eléctrico, 50
Trabajo (*continuación*)
en procesos de cuasiequilibrio, 44, 51
energía transferida por, 35, 37, 39-52, 155
mecánico, definición de, 36
transferencia de exergía que acompaña al, 322, 323, 326-330, 334
Trabajos, relación de, 377, 446
Transitorios, análisis de, 180-190
Transónico, 489
Tubo capilar, 549
Tubo Venturi, 370
Tubo vórtex, 271
Tunel de viento, 514
Turbina, 163, 177, 229, 374, 375, 444
efectividad, 350
efectividad de una, 350
irreversibilidades y pérdidas, 385
rendimiento isoentrópico, 283
Turbina de álabes refrigerados, 513
Turbina de gas
abierta a la atmósfera, 444
análisis aire-estándar, 444-445
ciclo cerrado, 444
con inyección de vapor, 513
con recalentamiento, 461, 469
con refrigeración intermedia, 463, 469
inyección de vapor, 513
para propulsión, 472-477
recalentamiento en 461, 469
regeneración en, 456-460
regenerativa, 456-460
Turbina hidráulica, 163
Turbina isoentrópica, rendimiento de una, 283
Turbohélice, 476-477
Turborreactor, 472
Turboventilador, 476-477
Unidades:
SI (Sistema Internacional), 9
Técnicas Inglesas, 11
Válvula de expansión termostática, 549
van der Waals, ecuaciones de estado, 553, 852
tabla de constantes, 852
van't Hoff, ecuación de, 787, 807
Vapor
generador de 390
tablas de, 94, 102, 242, 810-819
Vapor saturado, 89
Vapor sobrecalentado, 92
Vaporización, 88, 91-93
Velocidad del sonido, 487-489, 580-581
Velocidad sónica, 487-489
Venturi, tubo 370
Virial
ecuaciones de estado, 118-119, 552
ecuaciones del, 118-119
Volumen, variación en el proceso de mezcla, 609
Volumen de control:
balance de energía para, 662, 662, 714
balance de entropía para un, 266-267, 730
balance de exergía para un, 334
balance de masa para un, 143-148, 152-157
definición, 4
ecuación del momento, 486
Volumen específico, 13
aproximación utilizando datos de líquido saturado, 110
crítico, 89
en base molar, 14
pseudorreducido, 96, 115
reducido, 115
Volumen parcial, 636
Volumen relativo, 278
Volúmenes aditivos, regla de los, 602, 636
Volúmenes de control, ecuación del momento para, 486-487
Young, módulo de 80

Símbolos

A	área
a	aceleración, actividad
a, A	exergía específica, exergía
AC	*relación aire–combustible*
$\dot{A}_f$	variación de la exergía de flujo por unidad de tiempo
$\dot{A}_q$	exergía del flujo de calor
a_d, $\dot{A}_d$	exergía destruida, exergía destruida por unidad de tiempo
a_f	exergía de flujo específica
c	calor específico de una sustancia incompresible, velocidad del sonido
C	número de componentes en la regla de las fases
C, C	velocidad
CA	relación combustible–aire
C_aH_b	combustible hidrocarburo
c_p	calor específico a presión constante, $(\partial h/\partial T)_p$
c_{p0}	calor específico c_p a presión cero
c_v	calor específico a volumen constante, $(\partial u/\partial T)_v$
E	intensidad del campo eléctrico
ε	potencial eléctrico, fuerza electromotriz (fem)
e, E	energía específica, energía
ec, EC	energía cinética específica, energía cinética
ep, EP	energía potencial específica, energía potencial
F, F	fuerza
F	número de fases en la regla de las fases
f	fugacidad
f_i	fugacidad del componente i en una mezcla
J	momento de una fuerza
fm	fracción másica
g	aceleración de la gravedad
g, G	función de Gibbs específica, función de Gibbs
g_c	constante de relación entre fuerza, masa, longitud y tiempo
$\bar{g}_f^\circ$	función de Gibbs de formación por mol en el estado estándar
h	coeficiente de transferencia de calor
h, H	entalpía específica, entalpía
H	intensidad del campo magnético
$\bar{h}_f^\circ$	entalpía de formación por mol en el estado estándar
$\bar{h}_{comb}$	entalpía de combustión por mol
i	intensidad eléctrica
k	razón de calores específicos: c_p/c_v
k	constante de Boltzmann
K	constante de equilibrio
L	grados de libertad en la regla de las fases
l, L	*longitud*
m	masa
$\dot{m}$	flujo másico
M	masa molecular
M	*número de Mach*
M	*momento dipolar magnético por unidad de volumen*
pme	presión media efectiva
n	número de moles
n	exponente politrópico
P	momento dipolar eléctrico por unidad de volumen
p	presión
p_{atm}	presión atmosférica
p_i	presión parcial correspondiente al componente i de una mezcla
p_r	presión relativa (para uso en tablas)
p_R	presión reducida: p/p_c
PCI	poder calorífico inferior
PCS	poder calorífico superior
$\dot{q}$	flujo de calor por unidad de superficie
Q	calor
$\dot{Q}$	flujo de calor
$\dot{Q}_e$	flujo de calor por radiación
$\dot{Q}_x$	flujo de calor por conducción
$\dot{Q}_c$	flujo de calor por convección
r	relación de compresión
r_c	relación volumétrica de combustión
rw	relación de trabajos
R	fuerza resultante, resistencia eléctrica
R	constante de los gases: $\bar{R}/M$
$\bar{R}$	constante universal de los gases
s, S	entropía específica, entropía
s°	función de entropía (para uso en tablas), entropía absoluta en el estado de referencia estándar
t	tiempo
T	temperatura
T_R	temperatura reducida: T/T_c
u, U	energía interna específica, energía interna
v, V	volumen específico, volumen
v_r	volumen relativo (para uso en tablas)
v_R	volumen específico pseudorreducido: $\bar{v}/(\bar{R}T_c/p_c)$
V_i	volumen asociado al componente i de una mezcla, volumen parcial de i
W	trabajo
$\dot{W}$	potencia
x	título
x	posición
X	propiedad extensiva